



**Benemérita  
Universidad Autónoma de Puebla**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“Fotodegradación de Ibuprofeno, empleando el nanocomposito Ag/Ag<sub>2</sub>O bajo irradiación de luz visible”**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:**

**Licenciatura en Ingeniería Ambiental**

**Presenta:**

**MONTSERRAT PADILLA VILLAVICENCIO**

**Director de Tesis:**

**DRA. MARÍA DE LOURDES RUIZ PERALTA**

**Co Director**

**DR. EFRAÍN RUBIO ROSAS**

**Puebla, Pue. Septiembre 2018**

# Índice

<b>Capítulo I Antecedentes</b> .....	3
1.1 Introducción .....	4
1.2 Oxido de plata (Ag <sub>2</sub> O).....	5
1.3 Nanopartículas de Plata (NPs Ag).....	6
1.4 Procesos de Oxidación Avanzada .....	7
1.5 Fotocatálisis .....	8
1.6 Contaminantes emergentes .....	9
1.6.1 Ibuprofeno.....	10
<b>Capítulo II Metodología</b> .....	17
Métodos de materiales nanoestructurados .....	18
Método hidrotermal.....	19
Síntesis del soporte Ag <sub>2</sub> O.....	19
Síntesis del nano-composito Ag/Ag <sub>2</sub> O.....	20
Síntesis de Nanopartículas de Ag.....	20
Síntesis del nano-composito Ag/Ag <sub>2</sub> O .....	21
Técnicas de caracterización.....	22
Difracción de Rayos-X.....	22
Microscopia Electrónica de Barrido.....	24
Microscopia Electrónica de Transmisión.....	25
Espectroscopia de Reflectancia Difusa .....	26
Espectroscopia por absorción UV-Visible .....	28
Pruebas de fotodegradación .....	30
Prueba de Fotólisis .....	30
Prueba de Adsorción/desorción.....	30
Evaluación fotocatalítica.....	30
<b>Capítulo III Resultados y discusión</b> .....	34
Difracción de Rayos X.....	35
Microscopia Electrónica de Barrido y de Transmisión.....	36
Espectroscopia de Reflectancia Difusa .....	39
Pruebas fotocatalíticas.....	42
Curva de calibración .....	42
<b>Conclusiones</b> .....	52

# Capítulo I

# Antecedentes

En este primer capítulo se describe de manera general, la clasificación, características y aplicaciones de los diferentes materiales, se explica las características de los materiales nanoestructurados, así como las propiedades del nano material utilizado como soporte, el cual es el óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) y las nanopartículas de plata (NPs Ag). Finalmente, se da una breve explicación del fundamento del proceso que se llevó a cabo para la degradación, las variables que afectan la eficiencia fotocatalítica, el mecanismo de fotodegradación y finalmente las características generales del compuesto problema, ibuprofeno.

## 1.1 Introducción

Es bien sabido que los ingenieros tienen que ver con los materiales, de manera cotidiana, como en manufactura y procesamientos, en la esquematización y construcción de componentes o de estructuras; es por eso la importancia de la selección de materiales a incorporar en un diseño, tomar en cuenta sus propiedades, si el material es compatible con otras partes de ensamble, al mismo tiempo considerar que puedan reciclarse fácilmente e identificar si el material o su fabricación puede causar problemas ecológicos. <sup>[1]</sup>

Los materiales se clasifican en cinco grupos: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos. Los materiales de cada uno de estos grupos poseen estructuras y propiedades distintas, lo que lleva a que tengan diversas aplicaciones. (Ver Tabla 1.1)

**Tabla 1.1** Clasificación de los materiales con ejemplos, aplicaciones y algunas características. <sup>[1]</sup>

<b>Material</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicaciones</b>
<b>Metales</b> (acero, aluminio, magnesio, zinc, hierro fundido, titanio, cobre y níquel)	Buena conductividad eléctrica y térmica, resistencia relativamente alta, alta rigidez, ductilidad, formabilidad y resistencia al impacto.	Alambre conductor eléctrico. Bloques para motor de automóvil. Llaves
<b>Cerámicos</b> (SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub> , Titanio de bario)	Baja conductividad eléctrica y térmica, a menudo se utilizan como aislantes. Fuertes y duros. Frágiles y quebradizos	Vidrio para ventana. Refractarios para contener metal fundido
<b>Polímeros</b> (Polietileno, Epóxicos, Fenólicos)	Baja conductividad eléctrica y térmica, reducida resistencia. Fuertes, resistentes a la humedad	Empacado de alimentos. Encapsulado de circuitos integrados. Adhesivos para unir capas de madera laminada
<b>Semiconductores</b> (Silicio, GaAs, Ag <sub>2</sub> O)	Convierte señales eléctricas en luz y viceversa. Comportamiento eléctrico único	Transistores y circuitos integrados. Sistemas de fibras ópticas
<b>Compuestos</b> (Grafito en matriz epóxica. Carburo de tungsteno-cobalto, Acero recubierto de titanio)	Se forman a partir de dos o más materiales. Relación elevada resistencia-peso Alta dureza, y de una buena resistencia al impacto	Componentes para aeronaves. Herramientas de corte de carburo para maquinado. Recipientes para reactores

Sabiendo la variedad de aplicaciones que presentan los materiales antes mencionados, el interés por entender, manipular y explotar las características físicas de la materia ha ido creciendo a través de los años, y al mismo tiempo la disposición de estudiar los diferentes procesos de investigación e implementación de nuevos productos y herramientas relacionados con la nanotecnología y así generar innovaciones tecnológicas teniendo en consideración su impacto social y ambiental.

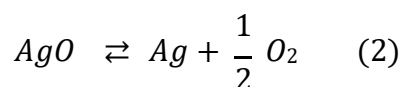
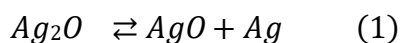
La nanotecnología, se encarga de la manipulación deliberada de la materia cuyas dimensiones caen en el rango de los nanómetros (una millonésima de milímetro), con la finalidad de crear nuevos materiales y dispositivos que aprovechan los fenómenos únicos realizados a esas escalas de longitud <sup>[2]</sup>, además de construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nano-dispositivos de alto rendimiento y la miniaturización de dispositivos electrónicos. Con la síntesis de nuevos nano materiales, como las películas ultra delgadas, hilos atómicos metálicos y moleculares, nanopartículas metálicas y semiconductoras, fullerenos y nanotubos de carbono, nanocompositos de polímeros, etcétera; es necesario entender sus propiedades y buscar más aplicaciones prácticas que contribuyan al desarrollo y bienestar de la sociedad. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas <sup>[3,4]</sup>, sin embargo, es importante tomar en cuenta aspectos críticos, como lo son, el destino y la toxicidad ambiental, en la selección y diseño de diferentes materiales para la purificación del agua. Las investigaciones muestran que los métodos basados en nanomateriales incluyen algunas ventajas en comparación con otras técnicas utilizadas en el tratamiento del agua <sup>[5]</sup>.

Por lo anterior, en el presente trabajo se buscó un nanomaterial que presentara características que permitieran llegar a una degradación y/o transformación del compuesto problema a tratar y a su vez estabilizar sus propiedades para poder efficientizar y mejorar la actividad fotocatalítica, a continuación, se describen las propiedades del nanomaterial seleccionado,  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

## 1.2 Óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )

El  $\text{Ag}_2\text{O}$ , es un material semiconductor en polvo marrón que posee una estructura cúbica simple con un parámetro de red de 0.472 nm, ha sido ampliamente utilizado en muchos campos industriales, como agentes de limpieza, conservantes, colorantes, materiales de electrodo y catalizadores para la activación de alcanos y epoxidación de olefinas <sup>[7,8]</sup>. La energía de band gap del  $\text{Ag}_2\text{O}$  se reporta que es 1,2 eV con un nivel de energía del borde de +0,2 eV (vs SHE) <sup>[9]</sup>, presenta fotorreactividad y acoplado con otros semiconductores mantiene su estabilidad y aumenta la actividad fotocatalítica.

El compuesto  $\text{Ag}_2\text{O}$  presenta propiedades fotosensibles e inestables bajo irradiación de luz, se utiliza raramente como el material fotocatalítico principal que no sea como un cocatalizador. Al absorber la luz incidente, el  $\text{Ag}_2\text{O}$  se descompone en átomos Ag y AgO ( $\text{AgO}$ , un óxido con valencia mixta se puede describir como una combinación de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}_3\text{O}_2$ ). La fase  $\text{AgO}$  es inestable a temperatura ambiente en comparación con  $\text{Ag}_2\text{O}$  y se pueden fotorreducir fácilmente para formar Ag metálico y  $\text{O}_2$ . <sup>[6]</sup> La fotodecomposición de  $\text{Ag}_2\text{O}$  se puede describir como sigue:



Después de absorber fotones en  $Ag_2O$ , los electrones fotogenerados en la banda de conducción son capturados por iones  $Ag^+$  para formar agrupaciones de  $Ag_n$ , mientras que los huecos fotogenerados en la banda de valencia de  $Ag_2O$  oxidan la red  $O_2^-$  para liberar  $O_2$ . Al parecer, los huecos fotogenerados en  $Ag_2O$  tienen un fuerte poder de oxidación para oxidar el  $O^{2-}$  en  $Ag_2O$ . Se espera que si los huecos fotogenerados en  $Ag_2O$  pueden transferirse a otros donantes de electrones (tales como sustancias orgánicas) antes de oxidar la red  $O^{2-}$  y los electrones fotogenerados son capturados por  $O_2$  antes de reducir la red  $Ag^+$ , por lo que es posible mantener la estabilidad de A- O-Ag en  $Ag_2O$  bajo irradiación de luz. En realidad, el proceso de foto descomposición de  $Ag_2O$  puede ser equilibrado por la relativa inestabilidad de  $AgO$  y la energía de unión de cada grupo  $Ag$  en relación con la energía de excitación. Esto indica que  $Ag_2O$  tiene un gran potencial para ser utilizado como un fotocatalizador estable y altamente eficiente para la descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible. <sup>[6]</sup>

También en trabajos experimentales, se ha evaluado su rendimiento fotocatalíticos en la decoloración de colorantes orgánicos tales como, anaranjado de metilo y rodamina B, mostrando una alta eficiencia fotocatalítica comparado con el N-TiO<sub>2</sub> <sup>[6]</sup>.

Se ha desarrollado un interés particular del  $Ag_2O$  en aplicaciones plasmónicas, ya que se sabe que, está disponible en una variedad de formas y tamaños a través de rutas sintéticas hidrotermales, se encuentra en el rango visible de luz de infrarrojo cercano, lo que favorece muchas aplicaciones de luz visible y aprovechamiento de la luz solar. <sup>[10]</sup>

Entre una de éstas aplicaciones, éste semiconductor muestra un rendimiento fotocatalítico rápido al naranja de metilo y una excelente estabilidad bajo la luz visible e infrarroja cercana. También muestra una alta tasa de utilización de energía solar y posible viabilidad para la protección del medio ambiente <sup>[11]</sup>.

Siendo un semiconductor fotocatalizador, el  $Ag_2O$  presenta ventajas debido a que no solo los radicales  $O_2^-$  y  $OH^-$  fotogenerados son agentes comunes que involucran la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos, sino también  $O_3^-$  (radical de ozono) y otros radicales de anión superóxido involucrados en los mecanismos fotocatalíticos de este material. <sup>[12]</sup>

### 1.3 Nanopartículas de Plata (NPs Ag)

Como ya se mencionó, algunos fotocatalizadores como TiO y ZnO, requieren una radiación UV de alta energía para llevar a cabo el proceso fotocatalítico, esto limita la aplicación bajo luz visible. Por tal motivo, el interés en nanopartículas de metales nobles, ya que pueden ser aplicados como catalizadores debido a su alta absorción óptica en el rango espectro de luz solar al modificar su tamaño, como es el caso de las nanopartículas de plata. <sup>[13]</sup>

El efecto de resonancia de plasmón de la superficie (RPS) de las nanopartículas de metal noble causa la propiedad fotocatalítica de los NPs Ag, ya que la RPS es la oscilación coherente de carga inducida por fotones resonantes en la interfaz dieléctrica de metal, establecida cuando la frecuencia del fotón coincide con la frecuencia natural de los electrones de la superficie del metal que oscilan contra la fuerza restauradora de su núcleo positivo. Y el efecto RPS de los NPs Ag puede acoplar el flujo de luz a los electrones de conducción de las nanopartículas metálicas, y los electrones excitados y los campos eléctricos mejorados cercanos a las nanopartículas pueden convertir la energía solar en energía química mediante reacciones fotocatalíticas impulsadas por fotones. Esta energía química resulta en electrones de alta energía en la superficie de las nanopartículas que es deseable para activar las moléculas de reacciones químicas <sup>[14]</sup>.

Entre los factores importantes que influyen en la actividad fotocatalítica de las NPs de Ag, <sup>[15]</sup> se encuentran la intensidad de la luz ya que, la capacidad fotocatalítica de las nanopartículas de plata puede ajustarse cambiando la longitud de onda de irradiación, el efecto del tamaño de partícula también es muy importante debido a que el efecto RPS depende del tamaño por lo que las nanopartículas más pequeñas tienen un área de superficie específica más grande pero exhiben un efecto RPS más débil, mientras que las nanopartículas más grandes con una superficie específica menor tienen un efecto RPS más fuerte <sup>[16]</sup>.

Con esto, la dependencia en la actividad fotocatalítica de la intensidad de la luz, la longitud de onda y el tamaño de las partículas indican que el efecto RPS desempeña un papel clave en los fotocatalizadores de las NPs de Ag.

En relación con lo anterior, la realización de investigación de un material nanocompuesto tipo: metal/semiconductor como lo es Ag/ Ag<sub>2</sub>O, permite la identificación de la eficiencia de su actividad fotocatalítica, además de observar la estabilidad que presenta el material semiconductor como soporte, Ag<sub>2</sub>O con el metal Ag. Cabe destacar que para poder apreciar el comportamiento del material de interés, es necesario llevar a cabo diferentes procesos para su estudio; para el presente trabajo se desarrolló, lo que se conoce como, Procesos de Oxidación Avanzada, ya que son procesos innovadores y convenientes.

#### **1.4 Procesos de Oxidación Avanzada**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se han vislumbrado como una alternativa viable para la remoción de los contaminantes emergentes <sup>[17,18]</sup>, se definen como los procesos que generan radicales hidroxilo en suficientes cantidades para poder oxidar la mayoría de las sustancias químicas <sup>[13]</sup>, es un método apropiado para la remoción de compuestos no biodegradables produciendo la mineralización de dichos contaminantes hasta estados finales <sup>[19]</sup>.

Actualmente los POAs incluyen: cavitación, foto-fenton, oxidación fotocatalítica, radiólisis métodos combinados como los son, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV, O<sub>3</sub> /UV y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub> /UV, que utilizan la fotólisis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> para producir los radicales hidroxilo <sup>[13]</sup>. En particular la fotocatalisis heterogénea basada en el uso de un semiconductor con banda de energía específica (E<sub>g</sub>), ha sido un proceso de oxidación avanzada interesante y prometedor ya que recurre a reductores

químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [20-23].

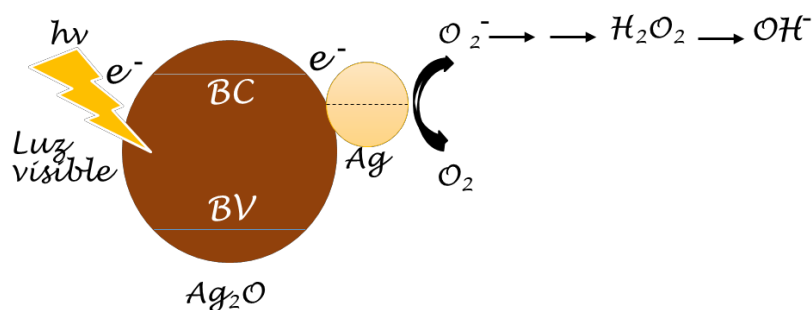
## 1.5 Fotocatálisis

La fotocatálisis puede definirse como la aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador, lo que indica que tanto la luz como un catalizador son necesarios para producir o acelerar una transformación química. [13]

Fujishima y Honda (1972) [24] descubrieron la división fotocatalítica del agua en electrodos de  $\text{TiO}_2$ , lo que ha marcado el comienzo de la fotocatálisis heterogénea [25]. A partir de esto se ha dedicado a la investigación, en la comprensión del proceso fundamental de la fotocatálisis heterogénea, para poder hallar la mejora en la eficiencia fotocatalítica, también se han llevado a cabo muchas investigaciones para explotar la fotocatálisis para aplicaciones prometedoras que van desde la remediación ambiental y purificación de aire y agua contaminados hasta aplicaciones de auto limpieza.

El proceso de fotocatálisis se aplicó en la evolución del hidrógeno mediante la división del agua, con la intención de abordar la crisis energética. Las actividades de investigación pronto se extendieron al proceso, oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, reducción de  $\text{CO}_2$  y la desinfección de microorganismos en agua contaminada. [13]

El proceso de degradación fotocatalítica empleando materiales semiconductores, comienza cuando se hace incidir una radiación con una energía igual o mayor que el valor de la brecha prohibida del material [20-23], como resultado un electrón es promovido de la banda de valencia (B.V.) hacia la banda de conducción (B.C.) generando pares electrón– hueco (ver Figura 1.1) que en presencia del medio acuoso producirán especies oxidantes y reductoras, como el radical libre hidroxilo que es la especie oxidante primaria formada por la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por la activación del semiconductor. Cuando se genera una concentración suficiente de radical libre hidroxilo y de otros radicales, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total mineralización [26].



**Figura 1.1.** Mecanismo del proceso de fotodegradación sobre nanopartículas de  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  bajo irradiación de luz visible. [18]

Existen materiales semiconductores que se aplican como fotocatalizadores en la degradación de compuestos orgánicos. Como lo son:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CdTe}$ ,<sup>[27]</sup>  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{CdSe}$ <sup>[26]</sup> sin embargo, algunos de estos materiales no son efectivos en la mineralización, aunque puedan llevar a cabo la degradación del compuesto inicial; como ejemplo, el  $\text{CdS}$  es altamente fotoactivo, pero es propenso a la corrosión foto-anódica, y por lo tanto tan solo es capaz de llevar a cabo las primeras transformaciones sin llegar a la mineralización.<sup>[18]</sup> Uno de los semiconductores que mejores resultados ofrece como catalizador es el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta 2 fases cristalinas, rutilo y anatasa<sup>[28]</sup>, siendo esta última la que posee una mayor actividad fotocatalítica, entre las ventajas que presenta es su estabilidad en fase acuosa, bajo costo y no toxicidad. El  $\text{ZnO}$  ha sido ampliamente aplicado en óptica debido a su valor de brecha prohibida (3,37 eV) y gran energía de unión a excitones (60 meV).<sup>[29]</sup> Sin embargo, uno de las principales desventajas de los materiales semiconductores antes mencionados, radica en su limitada eficiencia fotocatalítica por la alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, además que tanto el  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$  presentan valores de brecha prohibida entre 3.37 eV y 3.2 eV lo cual limita mucho su uso en la región visible de del espectro electromagnético.

Como alternativa los semiconductores han sido dopados con Nitrógeno con la finalidad de modificar el valor de la brecha prohibida y lograr la absorción de fotones en la región visible<sup>[30]</sup> o fabricar materiales compuestos tipo metal/semiconductor para disminuir la velocidad de recombinación de pares electrón hueco y favorecer la generación de especies oxidantes<sup>[31]</sup>, actualmente el uso de materiales semiconductores que presente absorción en el rango visible es limitado entre los cuales destacan el  $\text{CuO}$ <sup>[32]</sup> y  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>[33]</sup>

La búsqueda de nuevos catalizadores que consisten en nanopartículas, por lo general, por debajo del régimen de tamaño de 10 nm se ha vuelto un desafío, ya que poseen una alta actividad cuando los fotocatalizadores muestran un gran potencial como conductores de reacciones químicas cuando son iluminados por la luz solar o luz ultravioleta (UV).<sup>[18]</sup>

## 1.6 Contaminantes emergentes

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal, son sustancias biológicamente activas y persistentes en el ambiente<sup>[34]</sup>, los cuales se definen también como contaminantes emergentes.

Estos compuestos están diseñados para tener un impacto positivo en la salud y son raramente degradados biológicamente en el tratamiento secundario de las estaciones de tratamiento de aguas residuales convencionales. Por lo tanto, es importante evaluar el destino de los compuestos activos farmacéuticos (PhAC, *por sus siglas en inglés*), en la etapa de tratamiento terciario de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), donde se utilizan a menudo métodos físicos / químicos.

Actualmente existe una creciente preocupación por el vertido de los PhAC, a los diferentes cuerpos de agua provenientes de las plantas de tratamiento de aguas residuales <sup>[34, 35]</sup>. Los centros de atención en salud, especialmente los hospitales, constituyen importantes puntos de origen de estos desechos y la mayoría de estas descargas drenan al alcantarillado público. Sin embargo, algunos de estos drenan directamente a un cuerpo receptor prácticamente sin ningún tratamiento, produciendo un fuerte impacto en la composición física, química y principalmente biológica de estos cuerpos de agua <sup>[36]</sup>.

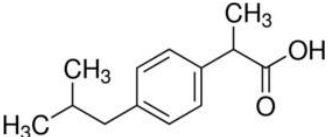
La presencia de fármacos en aguas superficiales y subterráneas representa un desafío ambiental ya que, como contaminantes emergentes, se desconoce los efectos que presentan sobre la salud humana así como el impacto en los organismos acuáticos. También se sabe que las plantas de tratamiento de aguas residuales no presentan el diseño adecuado para poder eliminar productos farmacéuticos persistentes; por lo tanto, el tratamiento de este tipo de aguas residuales ha sido problemático para lograr los estándares de efluentes deseados, debido a que contiene una amplia variedad de compuestos químicos orgánicos bastante complejos y resistentes a la degradación biológica <sup>[35]</sup>.

Algunos de los efectos que se identifican en una descarga permanente en el medio acuático, están relacionados con una persistencia de los contaminantes, entre los que se encuentran: la toxicidad a largo y corto plazo, efectos de disrupción endocrina, microorganismos resistentes a los antibióticos, <sup>[37]</sup>al mismo tiempo se ejerce una presión selectiva sobre la biota presente en los cuerpos receptores, contribuyendo a la selección de microorganismos con patrones de resistencia a antibióticos, ya sea por la presencia de los antibióticos en las descargas o por la transmisión de factores de resistencia hacia las bacterias propias de las aguas superficiales. <sup>[36]</sup>

### **1.6.1 Ibuprofeno**

Los compuestos farmacéuticos están clasificados en un diverso grupo de compuestos orgánicos como antibióticos, hormonas, antiinflamatorios, antiepilépticos, reguladores de lípidos en sangre, beta-bloqueantes, medios de contrastes y medicamentos citostáticos, agentes antimicrobianos, almizcles sintéticos, repelentes de insectos, conservantes, filtros de protección solar UV <sup>[38]</sup>.

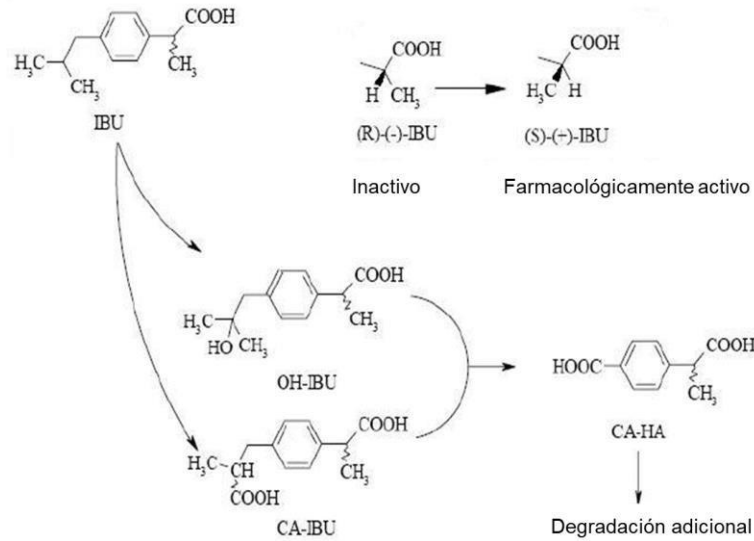
**Tabla 1.2** Algunas propiedades del Ibuprofeno.

Compuesto	Uso	Estructura Química	Peso molecular (g/mol)
Ibuprofeno (IBP)	Analgésico, anti-inflamatorio	 <chem>CC(C)Cc1ccc(cc1)C(C)C(=O)O</chem>	206.28

El ibuprofeno (IBP), ácido 2- [4- (2-metilpropil) fenil] propanoico pertenece a la categoría de fármacos antiinflamatorios no esteroideos ampliamente utilizados para el tratamiento del dolor de la musculatura, los trastornos inflamatorios, la fiebre, la migraña y dolor de dientes. [39]

El ibuprofeno es el único de los 3 analgésicos sin receta más comunes, con paracetamol y aspirina, cuyo potencial disruptivo endocrino todavía no ha sido investigado ex vivo. Esto es a pesar de que su consumo ha seguido aumentando a pesar de que el consumo de aspirina ha disminuido. [40] Las concentraciones de ibuprofeno en el medio ambiente se informan entre  $10 \text{ ng L}^{-1}$  y  $169 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . [41]

Aunque sólo el enantiómero S tiene un efecto farmacológico, se utiliza comercialmente una mezcla racémica. Se ha demostrado que el R(-) - ibuprofeno inactivo se transforma en el enantiómero S(+) activo a través de una inversión quiral, después de la absorción. Los metabolitos principales del ibuprofeno son hidroxil-ibuprofeno (ácido 2-(4-hidroxil-2-metilpropil)fenil) propiónico), carboxi-ibuprofeno (ácido 3-(4-(1-carboxietil)fenil)-2-metilpropiónico) y el ácido carboxihidratropico (ácido 4-(1-carboxietil)benzoico) como se describe en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Ibuprofeno y los metabolitos humanos. [35]

El ibuprofeno tiene diferentes cinéticas de transformación en diferentes condiciones. Las principales transformaciones ocurrieron durante el tratamiento biológico del lodo activo. Se determinaron varios metabolitos de ibuprofeno y se cuantificó el carboxibibutrofenos.

En diversos trabajos se ha analizado que el ibuprofeno, que tiene una estructura química más abierta con un solo anillo aromático y un grupo carboxilo en su estructura, bajo irradiación ultravioleta-visible se puede oxidar preferentemente por los pares electron-huecos fotogenerados, involucrados principalmente en la reacción de descarboxilación, y no por los radicales  $\text{HO}^\cdot$  asumiendo así, que los altos niveles de oxidación pueden garantizarse mediante la descarboxilación directa evitando la etapa de hidroxilación. Sin embargo, también, se sugiere que en presencia de radicales hidroxilo en exceso, como en condiciones aireadas, el ibuprofeno actúa de manera más eficiente como un captador de esos radicales hidroxilo y disminuye casi por completo su concentración mediante el proceso de hidroxilación. [41]

También se ha reportado que el 81% del carbono orgánico podría mineralizarse junto con la disminución de la aromaticidad y la toxicidad de los productos de degradación de ibuprofeno después de 6 h de irradiación blanca LED, en comparación con 36%, 23% y 26% para Ag-AgBr, Ag-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, respectivamente [42]

## Bibliografía

- [1] Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Vol. 3). International Thomson Editores.
- [2] Chen, X., Zheng, Z., Ke, X., Jaatinen, E., Xie, T., Wang, D., & Zhu, H. (2010). *Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation*. *Green Chemistry*, 12(3), 414-419.
- [3] Daniel, M.-C., y Astruc, D. (2004). *Gold nanopartilces: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology*. *Chemical Reviews*, 104, 293-346.
- [4] Lu, A. H., Salabas, E. L., y Schuth, F. (2007). *Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications*. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 46, 1222-1244.
- [5] Bagheri, H., Afkhami, A., & Noroozi, A. (2016). *Removal of Pharmaceutical Compounds from Hospital Wastewaters Using Nanomaterials: A Review*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 3(1), 1-18.
- [6] Wang, X., Li, S., Yu, H., Yu, J., & Liu, S. (2011). *Ag<sub>2</sub>O as a New Visible-Light Photocatalyst: Self-Stability and High Photocatalytic Activity*. *Chemistry-A European Journal*, 17(28), 7777-7780.
- [7] Wang, X., Wu, H. F., Kuang, Q., Huang, R. B., Xie, Z. X., & Zheng, L. S. (2009). *Shape-dependent antibacterial activities of Ag<sub>2</sub>O polyhedral particles*. *Langmuir*, 26(4), 2774-2778.
- [8] Roithová, J., & Schröder, D. (2007). *Gas-phase models for catalysis: Alkane activation and olefin epoxidation by the triatomic cation Ag<sub>2</sub>O*. *Journal of the American Chemical Society*, 129(49), 15311-15318.
- [9] Xu, Y., & Schoonen, M. A. (2000). *The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals*. *American Mineralogist*, 85(3-4), 543-556.
- [10] Chen, H. L., Yang, Z. H., & Lee, S. (2016). *Observation of Surface Coverage-Dependent Surface-Enhanced Raman Scattering and the Kinetic Behavior of Methylene Blue Adsorbed on Silver Oxide Nanocrystals*. *Langmuir*, 32(40), 10184-10188.
- [11] Jiang, W., Wang, X., Wu, Z., Yue, X., Yuan, S., Lu, H., & Liang, B. (2015). *Silver oxide as superb and stable photocatalyst under visible and near-infrared light irradiation and its photocatalytic mechanism*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(3), 832-841.
- [12] Abdullah, H., Kuo, D. H., Kuo, Y. R., Yu, F. A., & Cheng, K. B. (2016). *Facile synthesis and recyclability of thin nylon film-supported n-type ZnO/p-type Ag<sub>2</sub>O nano composite for visible light photocatalytic degradation of organic dye*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(13), 7144-7154.

- [13] An, T., Zhao, H., & Wong, P. K. (Eds.). (2017). *Advances in Photocatalytic Disinfection*. Springer.
- [14] Sarina S, Waclawik ER, Zhu H (2013) *Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation*. *Green Chem* 15(38):1814–1833
- [15] Chen X, Zheng Z, Ke X, Jaatinen E, Xie T, Wang D, Guo C, Zhao J, Zhu H (2010) *Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation*. *Green Chem* 12(3):414–419
- [16] Bohren CF, Huffman DR (1983) *Absorption and scattering of light by small particles*. New York Wiley 307(1):290–291
- [17] Huseyin T., Okan B., Selale S. Ataberk, Tolga H., Haluk C., Dilek S., Filiz B., Ulku Y. (2006) *Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater*. *J. Hazard. Mat.*, B136, 258–265.
- [18] Peñuela Mesa, G. A. (1999). *Destoxificación solar de aguas mediante la fotocatalisis o fotosensibilización*. *Revista Universidad de Antioquia*
- [19] Pérez L., Maldonado M., Gernjak W., Aguera A., Fernández A., Ballesteros M., Malato S. (2005) *Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale*. *Catal. Today*, 101, 219–226.
- [20] Red Temática VIII - G. (2001) *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)*. Cooperación Iberoamericana. Brasil; p. 316.
- [21] Arroyave Rojas, J.A. y Correa Ochoa, A.A. (2001) *Fotodegradación de Malati6n usando colector solar*. Tesis Pregrado Ingeniería Sanitaria. Universidad de Antioquia; p. 104.
- [22] Arroyave R., J. A., Garcés G., L. F. (2006) *Tecnologías Ambientalmente Sostenibles*. *Revista de Producci6n M6s Limpia*. ISSN 1909 – 0455. Vol 1 No 2. 78 – 86 pg.
- [23] Garcés G. L Et Al. (2005) *Degradaci6n de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatal6s*. *Revista Lasallista de Investigaci6n*. 15 – 18.
- [24] Van der Wal A et al (1997) *Determination of the total charge in the cell walls of Gram-positive bacteria*. *Colloids Surf B: Biointerfaces* 9(1–2):81–100
- [25] Jiang W et al (2004) *Elucidation of functional groups on Gram-positive and Gram-negative bacterial surfaces using infrared spectroscopy*. *Langmuir* 20(26):11433–11442
- [26] Mills A, Davies RH, Worsley D (1993) *Water-purification by semiconductor photocatalysis*. *Chem Soc Rev* 22(6): 417–425.
- [27] Prasse, C., & Ternes, T. (2010). *Removal of Organic and Inorganic Pollutants and Pathogens from Wastewater and Drinking Water Using Nanoparticles—A Review*. In *Nanoparticles in the Water Cycle*. Springer Berlin Heidelberg. (pp. 55-79).

- [28] Teresa Serrano, D. (2013). *Fotodegradación de aguas de proceso de la industria textil*. Tesis Licenciatura. Universidad Carlos III de Madrid.
- [29] Kochuveedu, S. T., Jang, Y. H., & Kim, D. H. (2013). *A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications*. *Chemical Society Reviews*, 42(21), 8467-8493.
- [30] Sato, S., Nakamura, R., & Abe, S. (2005). *Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by wet-method N doping*. *Applied Catalysis A: General*, 284(1-2), 131-137.
- [31] Lin, W. H., Chiu, Y. H., Shao, P. W., & Hsu, Y. J. (2016). *Metal-particle-decorated ZnO nanocrystals: photocatalysis and charge dynamics*. *ACS applied materials & interfaces*, 8(48), 32754-32763.
- [32] Braz, F. S., Silva, M. R., Silva, F. S., Andrade, S. J., Fonseca, A. L., & Kondo, M. M. (2014). *Photocatalytic degradation of ibuprofen using TiO<sub>2</sub> and ecotoxicological assessment of degradation intermediates against *Daphnia similis**. *Journal of Environmental Protection*, 5(7), 620-26.
- [33] X. Wang, S. Li, H. Yu, J. Yu, S. Liu, (2011) *Chem Eur. J.* Vol. 17, Pag 7777-7780.
- [34] Santos L., Araujo A., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M., (2010). *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*. *Journal of Hazardous Materials*. 175: 45-95.
- [35] Boroski M., Rodrigues C., Garcia J., Sampaio L., Nozaki J., Hioka N. (2009). *Combined electrocoagulation and TiO<sub>2</sub> photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries*. *J. Hazard. Mat.* 162, 448–454.
- [36] Tzoc, E., Arias, M. L., Valiente, C., de Acueductos, C., Alcantarillados, T. R., & Rica, C. (2004). *Efecto de las aguas residuales hospitalarias sobre los patrones de resistencia a antibióticos de *Escherichia coli* y *Aeromonas sp.** *Rev. Biomed*, 15, 165-172.
- [37] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., & Wang, X. C. (2014). *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of the Total Environment*, 473, 619-641
- [38] Liu Jin-Lin, Wong Ming-Hung, (2013) *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China*, *Environment International*. 59, 208-224.
- [39] Bastami, T. R., Ahmadpour, A., & Hekmatikar, F. A. (2017). *Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanohybrid for the photocatalytic degradation of pharmaceutical ibuprofen under solar light*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- [40] Maamar, M. B., Lesné, L., Hennig, K., Desdoits-Lethimonier, C., Kilcoyne, K. R., Coiffec, I., & Antignac, J. P. (2017). *Ibuprofen results in alterations of human fetal testis development*. *Scientific Reports*, 7, 44184.

[41] Mendez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Gimenez, J. (2010). *Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton*. *Water research*, 44(2), 589-595.

[42] Wang, X., Tang, Y., Chen, Z., & Lim, T. T. (2012). *Highly stable heterostructured Ag–AgBr/TiO<sub>2</sub> composite: a bifunctional visible-light active photocatalyst for destruction of ibuprofen and bacteria*. *Journal of Materials Chemistry*, 22(43), 23149-23158.

# Capitulo II

# Metodología

En este capítulo se describe la metodología utilizada en la obtención del catalizador  $\text{Ag}_2\text{O}$  (soporte) y el material nanocomposito  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ . Se describe de manera detallada el proceso utilizado en el control de tamaño de las nanopartículas de Plata ( $\text{Ag NP's}$ ) y el procedimiento de impregnación utilizado. Se detallan las técnicas de caracterización empleadas para conocer la fase cristalina, morfología y propiedades ópticas de los materiales sinterizados. Finalmente se especifican las condiciones utilizadas en los experimentos de fotodegradación.

## Métodos de materiales nanoestructurados

En prácticamente todos los metales y aleaciones, así como en muchos semiconductores, cerámicos y polímeros, el material en algún momento de su procesamiento es líquido. <sup>[1]</sup>

El líquido se solidifica al enfriarse por debajo de su temperatura de solidificación. El material puede ser utilizado tal y como se solidificó o puede ser procesado posteriormente mediante trabajo mecánico o tratamiento térmico.

Durante la solidificación, el arreglo atómico cambia de un orden de corto alcance a una estructura cristalina. La solidificación requiere de dos pasos: nucleación y crecimiento. La nucleación ocurre cuando se forma una pequeña porción sólida dentro del líquido. El crecimiento del núcleo ocurre cuando los átomos del líquido se van uniendo al sólido hasta que se acabe el líquido. <sup>[1]</sup>

El método de preparación de catalizadores empleado depende de las características fisicoquímicas que se esperan obtener del material y por lo regular los procesos de preparación se clasifican de la siguiente manera: <sup>[2]</sup>

- 1) Distribución del precursor de la fase activa
- 2) Secado y calcinación
- 3) Reducción (activación de la fase metálica)

La estructura de un material se puede considerar en diferentes niveles. La disposición de los electrones que rodean al núcleo de los átomos individuales afecta el comportamiento eléctrico, magnético, térmico y óptico. Además, la configuración electrónica influye en la forma en que los átomos se unen entre sí.

Los metales, semiconductores, varios cerámicos y algunos polímeros tienen una organización de átomos muy regular, es decir una estructura cristalina. En la mayor parte de estos materiales se encuentra una estructura granular; el tamaño y la forma de los granos influye en el comportamiento del material. <sup>[1]</sup>

Los materiales nanoestructurados han demostrado un gran potencial de uso a partir de la alta relación superficie/volumen, así como facetas cristalinas con alta reactividad superficial. Por lo anterior éstos materiales tienen una porción mucho mayor de átomos en la superficie en comparación con los materiales en bulto <sup>[3]</sup>.

Se ha reportado que los óxidos metálicos nanoestructurados son materiales prometedores en diversas aplicaciones debido a algunas de sus características, como los son: la relación superficie/volumen, el fácil transporte de electrones, presenta estabilidad estructural relativamente buena y el potencial para construir arquitecturas dimensionales superiores. <sup>[3]</sup>

Existen diferentes métodos de preparación de catalizadores, entre los que se encuentran:

- Intercambio iónico
- Método de precipitación
- Método sol-gel

- Método por reducción química
- Método hidrotermal

### **Método hidrotermal**

Es bien sabido que uno de los aspectos importantes en la obtención de nanoestructuras, es el método empleado y las condiciones establecidas para su síntesis. Por lo que en el presente trabajo se desarrolló la síntesis de los nanomateriales a través del método hidrotermal, utilizando agua tridestilada como solvente

El término hidrotermal es de origen geológico, introducido por primera vez por el británico Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión. [4]

El método de síntesis hidrotermal es usado para preparar semiconductores nanoestructurados en medio acuoso como medio de reacción; además que es amigable con el ambiente [5].

A continuación, se enlistan algunas ventajas que presenta este método:

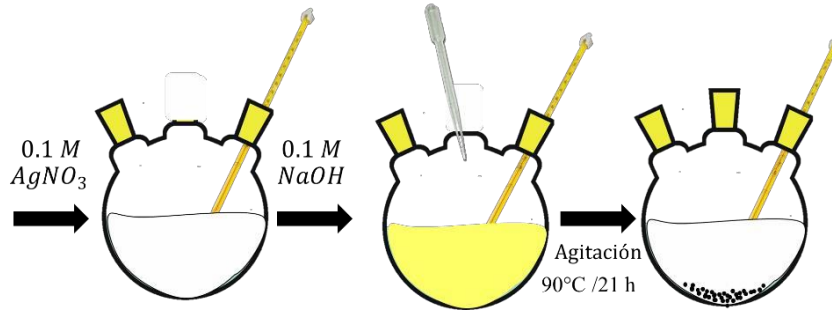
- Fabricación de semiconductores de tamaño nanométrico
- Las condiciones de síntesis son relativamente fáciles de alcanzar (temperatura y presión)
- Obtención de una amplia diversidad de morfologías nanoestructuradas al ajustar las condiciones de reacción [6].

Es importante mencionar que, a partir de este método de síntesis, también se pueden desarrollar materiales que poseen diferentes valores de banda de energía prohibida comparada con los materiales en bulto, así como sus propiedades físicas y químicas que los hacen atractivos para una amplia gama de aplicaciones, como lo es la conversión y almacenamiento de energía, súper capacitores y catalizadores, entre otros [7].

### **Síntesis del soporte Ag<sub>2</sub>O**

El óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O), se obtuvo por medio de la síntesis hidrotermal [8]; primero se preparó una solución acuosa de 40 ml Nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 99%) 0.1 M, en un matraz de bola de tres bocas donde estando en agitación, se le adicionó el mismo volumen y misma concentración, gota a gota, de hidróxido de sodio (NaOH, J.T Baker, 98.4%) 0.1 M. Después de completar la adición del agente precipitante, la solución resultante presentó coloración café claro como se muestra en el esquema 2.1. La solución estuvo en un sistema de reflujo a 90°C aproximadamente durante 21 horas, ver Figura 2.1, al finalizar este tiempo se observó un cambio de color, a café oscuro.

La mezcla de reacción se centrifugó a 7000 rpm durante diez minutos, seguido se lavó con agua desionizada y etanol, al finalizar el precipitado obtenido se secó a 60°C.



**Esquema 2.1.** Ilustración esquemática del procedimiento usado para el crecimiento de las nanopartículas de  $Ag_2O$



**Figura 2.1.** Sistema de reflujo utilizado en la síntesis del soporte  $Ag_2O$ .

### Síntesis del nano-composito $Ag/Ag_2O$

Previo a la impregnación del soporte  $Ag_2O$  con nanopartículas de  $Ag$ , se realizaron pruebas del control de tamaño de  $Ag$  en solución coloidal, variando la concentración de agente reductor.

### Síntesis de Nanopartículas de $Ag$

Las nanopartículas de  $Ag$  se sintetizaron mediante el método de reducción química que consiste en la reducción de iones metálicos a átomos con valencia cero, seguido del crecimiento de nanopartículas con tamaño controlado, la síntesis se llevó a cabo preparando

soluciones de Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , Sigma-Aldrich, 99%)  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , citrato de sodio tribásico dihidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99%) y 0.1 M de solución de Borohidruro de sodio, ( $\text{NaBH}_4$ , Sigma-Aldrich, 99%) a una temperatura de  $8^\circ\text{C}$ . La solución coloidal de Np's de Ag se preparó agregando 40 mL de citrato de sodio tribásico dihidratado (agente reductor) con 20 mL de  $\text{AgNO}_3$  previamente preparados, manteniendo la solución bajo agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente, enseguida se añadió, gota a gota, 0.6 mL de  $\text{NaBH}_4$ . La mezcla incolora cambió rápidamente a color amarillo, lo que indicó la formación de NP's Ag.

Se sintetizaron 3 soluciones coloidales diferentes, variando únicamente el volumen del agente estabilizador (citrato de sodio). En la tabla 2.1 se muestran los parámetros de síntesis para la obtención de nanopartículas de plata.

**Tabla 2.1** Concentración y volúmenes de los precursores empleados en los experimentos de control de tamaño de nanopartículas de Ag.

Muestra Np's Ag	Concentración (M)		Volumen (mL)	
	$\text{AgNO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AgNO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	20	40
2	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	20	20
3	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	20	5

### Síntesis del nano-composito Ag/Ag<sub>2</sub>O

La síntesis del nanocomposito se realizó variando el volumen de agente estabilizador, citrato de sodio tribásico dihidratado, con la finalidad de obtener diferentes tamaños de nanopartículas de plata por lo que, tres muestras fueron sintetizadas cambiando las relaciones molares/volumen de éste reactivo.

La muestra M1 se preparó, mezclando 40 mL de  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  de citrato de sodio tribásico dihidratado, 20 mL de iones Ag a  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , con el soporte de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , previamente sintetizado, se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 5 horas, pasado el tiempo de reacción se agregó, gota a gota, 0.6 mL de solución a baja temperatura ( $\sim 8^\circ\text{C}$ ) de  $\text{NaBH}_4$ . Finalmente, la mezcla de reacción se centrifugó a 8500 rpm durante diez minutos, fue lavada con etanol y el precipitado obtenido se secó a  $60^\circ\text{C}$ . La muestra M2 Y M3 se fabricaron aumentando el volumen de agente estabilizador. Las muestras fueron sintetizadas a diferentes relaciones de  $[\text{Ag}^+ : \text{NaBH}_4 : \text{Cit}]$  como a continuación se presentan: M1 [1:2:3], para las muestras M2 Y M3 las relaciones utilizadas fueron [1:2:1.5] y [1:2:0.75] respectivamente.

## Técnicas de caracterización

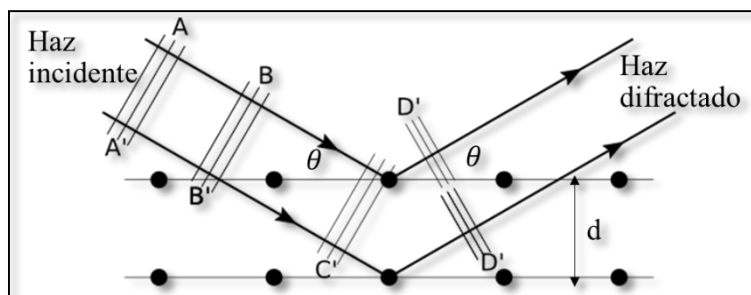
La caracterización de materiales tiene como propósito el poder identificar un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, ópticas, etc. La Difracción de rayos-X permite conocer la estructura cristalina y las fases presentes en un material, las Microscopias electrónicas de barrido y transmisión son empleadas para determinar la composición elemental, morfología y tamaño de materiales nanoestructurados. La técnica óptica como la espectroscopía de Reflectancia difusa es utilizada en la determinación del valor de brecha prohibida en materiales semiconductores.

Una vez conocidas las características del material se puede establecerse las condiciones para su aplicación. A continuación, se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo de tesis.

### Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, composición de fase, orientación preferida y estructura de defectos) de estas fases <sup>[9]</sup>. Esta técnica no es un método analítico químico, pero, permite indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios. <sup>[10]</sup>

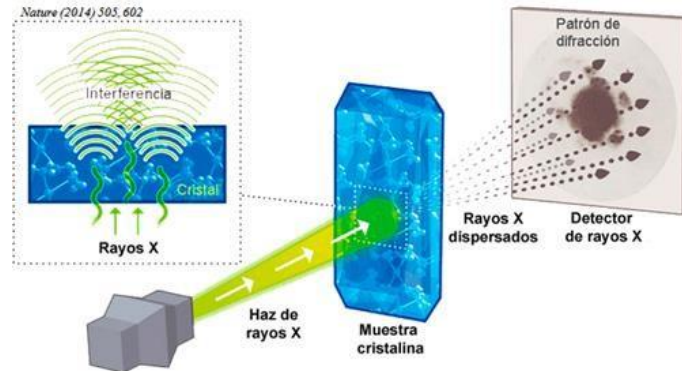
La DRX se fundamenta en la interferencia constructiva que ocurre cuando los Rayos X son difractados por un material sólido cristalino, el ángulo de difracción ( $2\theta$ ) es el que se encuentra entre los rayos X incidentes y los difractados, ver Figura 2.2. En condiciones de ordenamiento y periodicidad, existe un dominio coherente de difracción, en el que un sólido cristalino se comporta como una rejilla y los átomos ubicados en los planos de reflexión ( $hkl$ ), separados por una distancia interplanar constante  $d_{hkl}$ , actúan como centros dispersores.



**Figura 2.2** Esquema de la interacción de los rayos X presentes en la estructura cristalina de un material. <sup>[11]</sup>

Cuando el cristal es irradiado con haz monocromático de Rayos X, de longitud de onda ( $\lambda$ ) comúnmente de  $0.7\text{-}2\text{\AA}$ , correspondiente a energías de  $6\text{-}17\text{ keV}$ , se produce un patrón

de interferencia constructiva exclusivo de determinadas direcciones de reflexión ( $\theta_{hkl}$ ) (Ver Figura 2.3).



**Figura 2.3** Diagrama del principio del experimento de DRX para una muestra cristalina <sup>[12]</sup>

Los rayos X se dispersan en todas las direcciones cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciado atómico del material lo golpea. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados.

La ley de Bragg (Ec. 2.1) se satisface cuando los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reflejado.

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar entre los planos que causan la reflexión constructiva del haz. <sup>[1]</sup>

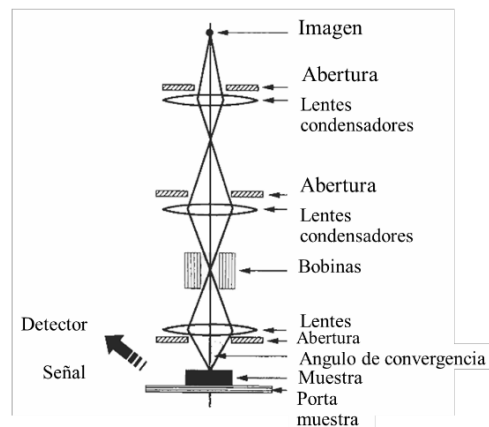
El análisis de difracción de rayos X para las muestras de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y los nanocompositos, se llevó a cabo con el propósito de determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, haciendo una comparación los patrones de difracción obtenidos con las fichas cristalográficas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standars).

El equipo donde se llevó a cabo el análisis fue un difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Discover Series 2, con un haz de filamento de cobre con una longitud de onda de  $1.5408 \text{ \AA}$ . Las muestras se analizaron en un intervalo de  $10 - 80^\circ$  de 2-Theta, con un tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y un tiempo de paso de 0.2 segundos.

## Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *por su siglas en ingles*), permite la observación y caracterización de materiales inorgánicos y orgánicos mediante el estudio de superficies; el microscopio electrónico de barrido (MEB) tiene componentes comunes con el microscopio electrónico de transmisión (MET) tales como el cañón de electrones, sistema de vacío, lentes condensadora y objetivo. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtiene de cada uno sea distinta, el MEB posibilita conocer la morfología superficial. [13]

En la Figura 2.4 se observa el esquema simplificado de la estructura de un microscopio electrónico de barrido. El rayo de electrones se crea a partir de lo que se denomina un cañón de electrones (Filamento catódico), ésta energía se expresa en electrón voltios (eV),<sup>[14]</sup> el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por el circuito de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de bajas energías de hasta 30 kV, que es enfocado y barrido sobre la muestra; los lentes son para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra.

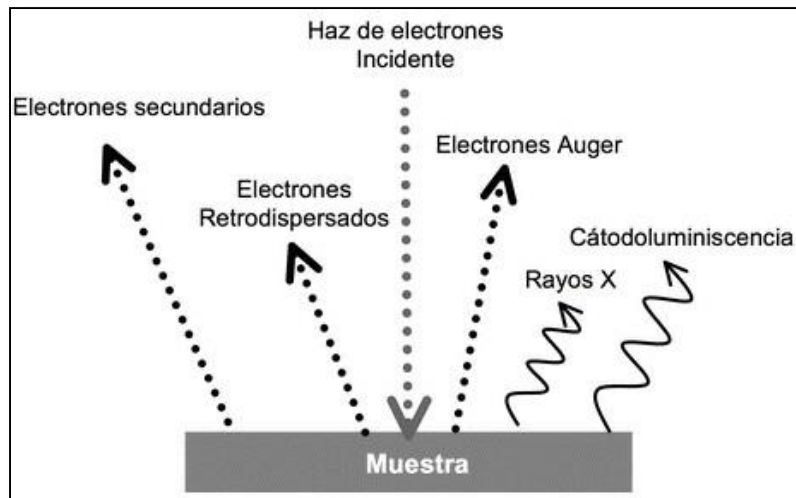


**Figura 2.4** Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido [9]

El rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen representan una ventaja de la técnica ya que la profundidad del campo es la propiedad por la cual las imágenes pueden enfocar, a la vez, superficies que se encuentran en diferentes alturas, ésta propiedad depende de la divergencia del haz de electrones y viene definida por el diámetro de la apertura del lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura.

La emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV y la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías, son los más importantes fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones. (Ver Figura 2.5)

- Electrones secundarios: proporciona el modo de imagen para identificar las características topográficas de las superficies sólidas, son de baja energía (hasta 50 eV) y vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar del espécimen tan solo los electrones secundarios generados cerca de la superficie.
- Electrones retrodispersados: proporcionan contraste debido al número atómico del material, es decir, información cualitativa sobre la uniformidad de composición., tienen energía entre 50 eV y la energía del haz incidente.



**Figura 2.5** Diagrama esquemático de tipos de interacciones producidas como resultado de las interacciones del haz de electrones con la muestra sólida. <sup>[15]</sup>

El microscopio electrónico utilizado para la adquisición de las micrografías presentadas en este trabajo (capítulo 3) es de la marca JEOL modelo JSM-6610LV con un voltaje de aceleración de 20 keV, tiene incluido el detector para EDS. Las muestras se analizaron montándolas en un porta muestras de acero inoxidable con cinta de carbón, las imágenes adquiridas fueron mediante electrones secundarios y retrodispersados, se tomaron diferentes imágenes de una misma muestra para identificar la morfología.

### **Microscopia Electrónica de Transmisión**

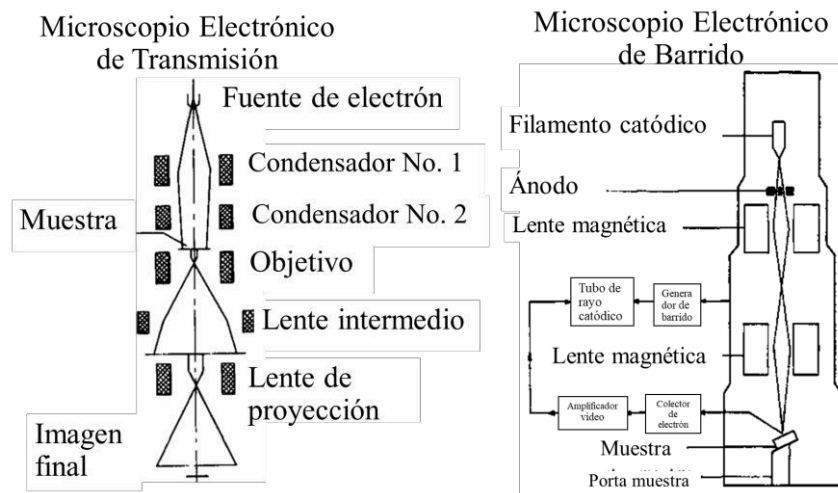
Esta técnica es capaz de resolver detalles de estructuras biológicas y no-biológicas a escalas micrométricas, nanométricas e incluso subnanométricas, permitiendo el estudio de la ultra estructura de muestras delgadas <sup>[13]</sup>

Los microscopios, emplean muestras muy finas (500 Å o menores), las cuales son atravesadas por un haz de electrones que pasa por un sistema de lentes electromagnéticas. La imagen generada puede ser visualizada en una pantalla fluorescente, una placa fotográfica o una cámara digital, con altas magnificaciones y alcanzando ultra-altas resoluciones. Adicionalmente, esta capacidad puede ser mejorada con sistemas analíticos capaces de brindar información precisa sobre la composición y estructura de la muestra, el grosor, la

composición química y elemental, e incluso la distribución elemental-específica de los átomos de los especímenes.

Algunas de las aplicaciones que ofrece esta técnica son: <sup>[13]</sup>

1. Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
2. Estudio de catalizadores.
3. Determinación de impurezas, precipitados, etc.
4. Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
5. Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
6. Determinación de tamaño de partículas en catalizadores, minerales, etc.
7. Identificación de planos cristalinos.
8. Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.
9. Estudios de estructuras moleculares.
10. Análisis elemental a nivel nanométrico.
11. Determinación de estructura cristalina a nivel nanométrico.



**Figura 2.6.** Esquema comparativo de microscopios sencillos, MET (izquierda) y MEB (derecha). <sup>[16]</sup>

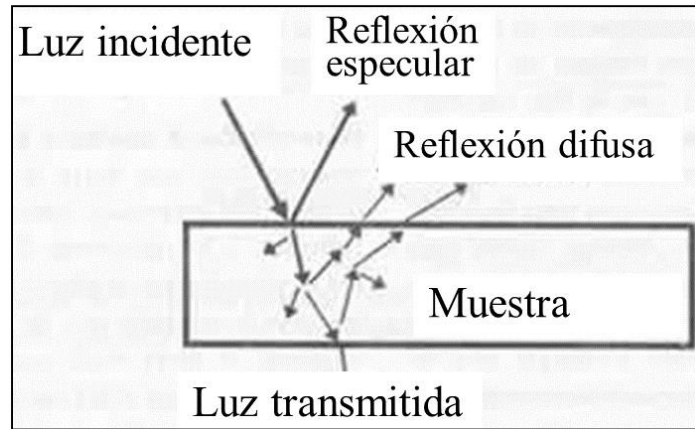
### Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, *por sus siglas en inglés*) es una técnica que permite medir el espectro de absorción característico de un material en polvo o cristalino. <sup>[17]</sup>

La luz reflejada se puede clasificar en dos categorías:

- a) Reflexión especular: es la luz que vuelve de una superficie lisa.
- b) Reflexión difusa: ocurre cuando esta es dispersada en todas las direcciones debido a interfaces rugosas entre, por ejemplo, un sólido y un gas, o un sólido y las interfaces cristalinas.

Esta reflexión que proviene de superficies rugosas contiene información espectral de la naturaleza y composición química del material. <sup>[17]</sup> Si la reflexión es difusa se extiende, en todas las direcciones, se puede detectar la luz a los distintos ángulos. <sup>[18]</sup>



**Figura 2.6** Reflexión sobre una superficie sólida: especular y difusa. <sup>[19]</sup>

En la Tabla 2.2 se identifican las características de ambas reflexiones, donde la principal diferencia es el ángulo al que emerge la radiación reemitida por la muestra:

**Tabla 2.2** Características de la reflectancia especular y difusa.

<b>Reflectancia especular</b>	<b>Reflectancia difusa</b>
Reflexión desde una superficie pulida	Reflexión desde una superficie mate o rugosa
Virtualmente la radiación no penetra en la muestra	La radiación pasa al interior de la muestra. Existe absorción, refracción, reflexión y difracción antes de reemerger a la superficie
Los ángulos de incidencia y reflexión son iguales. El haz incidente y reflejado están situados en el mismo plano. Entre más grande es el ángulo de desviación, mayor será la reflexión	La radiación reflejada emerge en todos los ángulos y direcciones desde la superficie

Cuando el medio absorbe la radiación selectivamente a determinadas longitudes de onda, la composición de la radiación reflejada difiere considerablemente de la del haz incidente. La medida de la radiación reemitida en ambos casos se lleva a cabo midiendo la relación de las intensidades incidentes y reflejada, el parámetro R que se denomina reflectancia por su analogía con el termino transmitancia, se utiliza para cuantificar dicha relación.

$$R = \frac{J}{I} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde J es la intensidad de la radiación reemitida por la muestra sólida e I la intensidad de la radiación incidente.

La espectroscopia basada en medidas de la reflectancia difusa se puede utilizar como técnica cuantitativa siempre que se asuman los principios de la ecuación de Kubelka-Munk, ésta ecuación pretende asemejar la medida de la reflectancia con las medidas de la transmitancia o absorbancia. La Función de Kubelka-Munk,  $F(R)$ , responde a la ecuación 2.3 <sup>[20]</sup>:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde  $R$  es la reflectancia absoluta,  $K$  es el coeficiente de absorción molar y  $S$  es el coeficiente de dispersión.

El valor de la brecha prohibida ( $E_g$ ) y el coeficiente de absorción de un semiconductor de banda directa están relacionados a través de la ecuación 2.4

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $C_1$  es la constante de proporcionalidad.

Cuando un material semiconductor de banda directa se dispersa de manera perfectamente difusa el coeficiente de absorción es igual a 2, en este caso considerando el coeficiente de dispersión ( $S$ ) como constante respecto a la longitud de onda y utilizando la función de remisión, se obtiene la siguiente expresión:

$$[(R)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Y así obteniendo ( $R$ ) de la ecuación 3 y trazando el  $[(R)h\nu]^2$  contra  $h\nu$ , se puede obtener el valor de la brecha prohibida. <sup>[5]</sup>

Los espectros de reflectancia difusa de las diferentes muestras se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian (Agilent) modelo Cary-5000, equipado con una esfera de integración en un intervalo de 200 a 800 nm; se utilizó politetrafluoroetileno (material Halon) como estándar de referencia. El valor de banda prohibida se calculó empleando el formalismo Kubelka-Munk <sup>[20]</sup>

### **Espectroscopia por absorción UV-Visible**

Esta técnica es ampliamente utilizada para la determinación cuantitativa de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Por lo general, la absorción de radiación ultravioleta o visible es resultado de la excitación de los electrones de enlace, por lo tanto las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de la especie en estudio.

Esta técnica se basa en la medición de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de  $b$  (cm). Por lo general, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la Ley de Beer (Ec. 2.6)

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde  $P_0$  es la potencia radiante incidente,  $P$  potencia radiante transmitida,  $T$  transmitancia,  $A$  absorbancia,  $b$  longitud de la trayectoria de la muestra en cm,  $c$  concentración del absorbente,  $\epsilon$  absortividad molar.

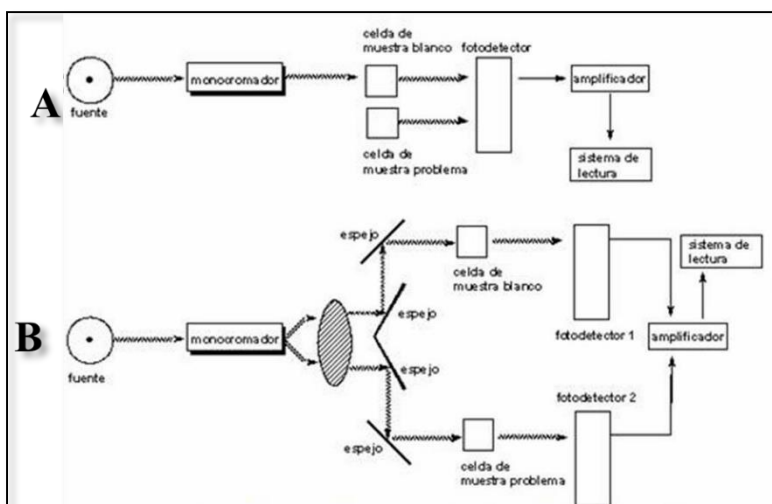
La ley de Beer es fundamental en los métodos ópticos de análisis, ya que nos permite calcular la concentración de una sustancia a partir de la medición de la radiación absorbida por una disolución misma.

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultra violeta visible y en el infrarrojo cercano están compuesto por uno o más de los siguientes componentes:

1. Fuente
2. Selectores de longitud de onda
3. Recipientes para la muestra o porta muestra
4. Detectores de radiación, y
5. Procesadores de señal y dispositivos de lectura.

El espectrofotómetro puede ser de haz sencillo o de doble haz, como se muestra en la Figura 2.8, es decir, en el espectrofotómetro de haz sencillo (A), toda la luz pasa a través de la muestra, mientras que el de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra, algunos instrumentos pueden tener dos detectores por lo que el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo, ver Figura 2.8 (B)

Los espectros de absorbancia de las diferentes muestras se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian (Agilent) modelo Cary-5000, equipado con una esfera de integración en un intervalo de 190 a 350 nm; se utilizó una celda de cuarzo como porta muestra.



**Figura 2.8** Diseño de espectrofotómetros de haz sencillo (A) y de doble haz (B) [21]

## **Pruebas de fotodegradación**

Las pruebas fotocatalíticas consisten en: fotólisis, adsorción/desorción y fotodegradación de ibuprofeno, a continuación, se describen cada una de ellas.

### **Prueba de Fotólisis**

La fotólisis es el proceso de descomposición de una sustancia a través de haces de luz<sup>[22]</sup>, se basa en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas llamadas fotones, los cuales contienen las cantidades de energía requeridas para excitar electrones específicos y formar radicales libres que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción.<sup>[22]</sup>

El experimento de fotólisis consistió en irradiar una solución de ibuprofeno a 8 ppm, a través de un fotorreactor durante 8 h, con una temperatura controlada de 25°C, en agitación y flujo de aire constante, se tomaron alícuotas a intervalos regulares de tiempo y se obtuvieron los espectros de absorción en el rango UV-Vis para determinar si existían cambios en la absorción asociados con la descomposición del fármaco.

### **Prueba de Adsorción/desorción**

El fenómeno de adsorción es la remoción de iones y moléculas de una solución que presentan afinidad a un medio sólido adecuado, de forma tal que son separadas de la solución.<sup>[23]</sup> La adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente de la naturaleza química de la especie adsorbida. La desorción se suele medir después de la adsorción por medio de extracciones consecutivas de la muestra con la solución equilibrante.<sup>[24]</sup>

La prueba de adsorción/ desorción se realizó dispersando 200 mg de catalizador en una solución de Ibuprofeno a 8 ppm, con agitación constante bajo flujo de aire y en ausencia de irradiación por un tiempo de 240 min. Se tomaron alícuotas a intervalos regulares, las muestras fueron centrifugadas y la solución de ibuprofeno se caracterizó por espectroscopía de absorción en el rango UV-Vis para determinar el tiempo en que se logra el equilibrio adsorción/desorción.

### **Evaluación fotocatalítica**

La evaluación del proceso fotocatalítico de las muestras de Ag<sub>2</sub>O y los nanocompositos Ag/Ag<sub>2</sub>O, se llevaron a cabo empleando una solución de 200 mL de Ibuprofeno (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>; 98%, Sigma-Aldrich) con una concentración de 8 ppm. Como fuente de irradiación se utilizó una lámpara UV Spectra con luz blanca y una potencia de 8 Watts, 0.32 Amps, 115 V-50-60 Hz, longitud de onda de 254 nm, utilizando un filtro de corte ultravioleta (λ < 420 nm) solar para la fuente de luz visible.

Para poder optimizar los experimentos de fotocatalisis, se realizaron varias pruebas donde se varió, únicamente, la masa del catalizador ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) y la concentración del Ibuprofeno, (ver Tabla 2.3) dejando constante el volumen de la solución de Ibuprofeno, flujo de aire, agitación, temperatura y tiempo de irradiación.

**Tabla 2.3** Condiciones utilizadas en las pruebas de fotodegradación de ibuprofeno utilizando  $\text{Ag}_2\text{O}$  (soporte).

<b>Prueba</b>	<b>Masa de catalizador (mg)</b>	<b>Concentración del Ibuprofeno (ppm)</b>	<b>Irradiación</b>
Primera	50	15	UV-Visible
Segunda	100	15	UV-Visible
Tercera	200	15	UV-Visible
Cuarta	50	8	UV-Visible
Quinta	100	8	UV-Visible
Sexta	200	8	UV-Visible
Séptima	400	8	UV-Visible
Octava	200	8	UV

Seguido de las pruebas realizadas, se determinó las condiciones ideales para poder desarrollar los experimentos de fotocatalisis con los nanocompositos ya sintetizados (Ver Tabla 2.4)

**Tabla 2.4** Condiciones utilizadas en las pruebas de fotodegradación de ibuprofeno utilizando el nanocomposito  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ .

<b>Muestra <math>\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}</math></b>	<b>Masa de catalizador (mg)</b>	<b>Concentración del Ibuprofeno (ppm)</b>
1	200	8
2	200	8
3	200	8

Antes de la reacción fotocatalítica, se suministró aire dentro del reactor a una velocidad de flujo de  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  durante 30 minutos; posteriormente el catalizador fue añadido a la solución acuosa, la cual fue agitada magnéticamente en oscuro durante 45 minutos para lograr el equilibrio adsorción/desorción del ibuprofeno sobre su superficie. A continuación fue irradiada durante cuatro horas, en un periodo de tiempo se colectaron alícuotas de 6 mL aproximadamente de solución a intervalos regulares de 15 minutos durante los primeros 45 minutos de adsorción en oscuro y los primeros 60 minutos de irradiación, y cada 30 minutos durante las tres horas restantes, esto, manteniendo una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Las alícuotas se centrifugaron para separar el sólido de la solución a 8500 rpm durante un tiempo de 20 minutos.

## Bibliografía

- [1] Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Vol. 3). International Thomson Editores.
- [2] Martínez del Monte, D. (2011). Estudio de la modificación de catalizadores de Ni-soportados para la producción de hidrógeno por reformado con vapor de etanol.
- [3] Zhang, J., Liu, X., Neri, G., & Pinna, N. (2016). *Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors*. *Advanced Materials*, 28(5), 795-831.
- [4] Byrappa, K. (2003). *Hydrothermal growth of crystals. Crystal Growth of Technologically Important Electronic Materials*, Eds: K. Byrappa, T. Ohachi, H. Klapper and R. Fornari, Allied Publishers, New Delhi, India, 271-284.
- [5] Ninsonti, H., Sangsrichan, S., Kangwansupamonkon, W., Phanichphant, S., & Pookmanee, P. (2009). *Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Micropowder*. *Journal of Microscopy Society of Thailand*, 23(1), 91-94.
- [6] A. Singh, R. Kumar, N. Malhotra, (2012). *Suman, Preparation of ZnO nanoparticles by solvothermal process*. *International Journal for Science and Emerging Technologies with Latest Trends*, 4(1), 49-53.
- [7] Thennarasu, S., Rajasekar, K., & Ameen, K. B. (2013). *Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons*. *Journal of Molecular Structure*, 1049, 446-457.
- [8] Ahmad, T., Wani, I. A., Al-Hartomy, O. A., Al-Shihri, A. S., & Kalam, A. (2015). *Low temperature chemical synthesis and comparative studies of silver oxide nanoparticles*. *Journal of Molecular Structure*, 1084, 9-15.
- [9] Brundle, C. R., Evans, C. A., & Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Gulf Professional Publishing.
- [10] Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Galí, S., Llovet, X., (2010). *Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera*: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62,1-23.
- [11] Hydrargyrum. (5 de diciembre de 2017). *Bragg diffraction* [Figura]. Recuperado de <https://eltamiz.com/2013/09/04/premios-nobel-fisica-1915-william-henry-bragg-y-william-lawrence-bragg/>
- [12] CSIC. (5 de diciembre del 2017). *Experimento de Laue, la difracción de los rayos X por los cristales*. [Figura]. Recuperado de <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/cascara.html>
- [13] Sorrivas, V., Morales, A. & Yañez, M. (2004) *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. Recuperado de <http://www.bahia blanca-conicet.gob.ar/biblioteca/principios-practica-microscopia-electronica.pdf>

- [14] S. Sapp I. Dekány, (2001) *Progress in Colloid and Polymer Science*, Vol.117, pp. 94-101
- [15] Pardell, X.. (5 de diciembre de 2017). *Esquema básico de las diferentes señales generadas a raíz de la interacción del haz primario con la superficie de la muestra*. [Figura]. Recuperado de <http://www.pardell.es/microscopia-electronica-de-barrido.html>
- [16] Naik Kardile, A. (5 de diciembre de 2017). Esquema simplificado ilustrando. [Figura] Recuperado de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/6074/Article03.pdf>
- [17] Sellitto, V. M., Fernandes, R. B. A., Barrón, V., & Colombo, C. (2009). *Comparing two different spectroscopic techniques for the characterization of soil iron oxides: diffuse versus bi-directional reflectance*. *Geoderma*, 149(1), 2-9.
- [18] Rubinson, K. A. R., Rubinson, J. F. K. A., & Rubinson, J. F. (2000). *Análisis instrumental*. Prentice Hall,.
- [19] Alomar, D., & Fuchslocher, R. (1998). *Fundamentos de la espectroscopia de reflectancia en el infrarojo cercano (NIRS) como método de análisis de forrajes*. *Agro sur*, 26(1), 88-104
- [20] Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. *Revista mexicana de física*, 53(5), 18-22.
- [21] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning.
- [22] Cáceres, J., López, A. A., Malato, S., Mezcua, M., Guil, M. D. H., Fernández-Alba, A. R., & Blanco, J. (2001). *Degradación de contaminantes en agua mediante fotocatalisis solar*. *In V Simposio sobre el Agua en Andalucía* (pp. 325-338). Universidad de Almería.
- [23] NOM127SSA11994, N. O. M., & AMBIENTAL, S. (2015). *Agua para uso y consumo humano límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. NORMA, 24, 3.
- [24] Wanga, X. Yu, L. (2011). *Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals*. *Journal of Hazardous Materials* 189. 719–723

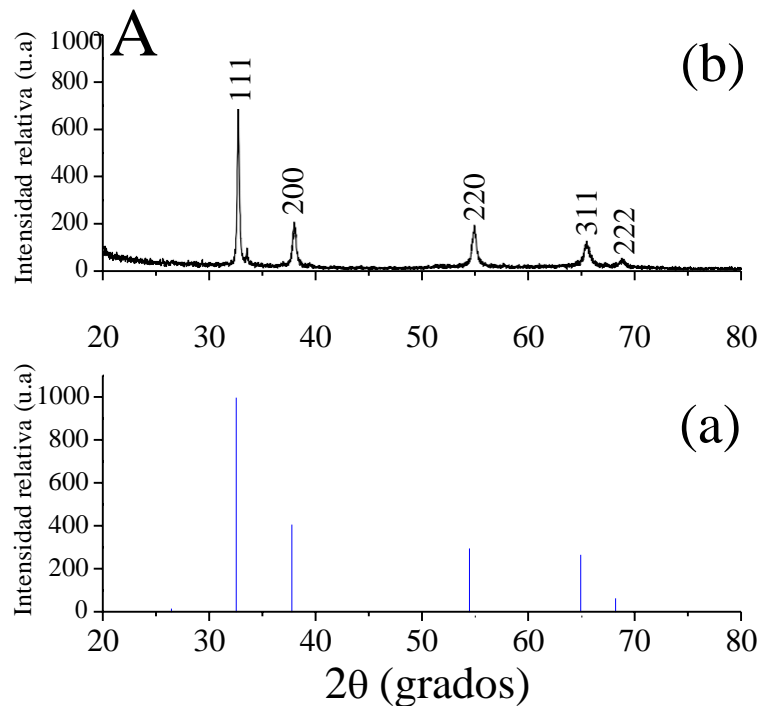
# Capítulo III

## Resultados y discusión

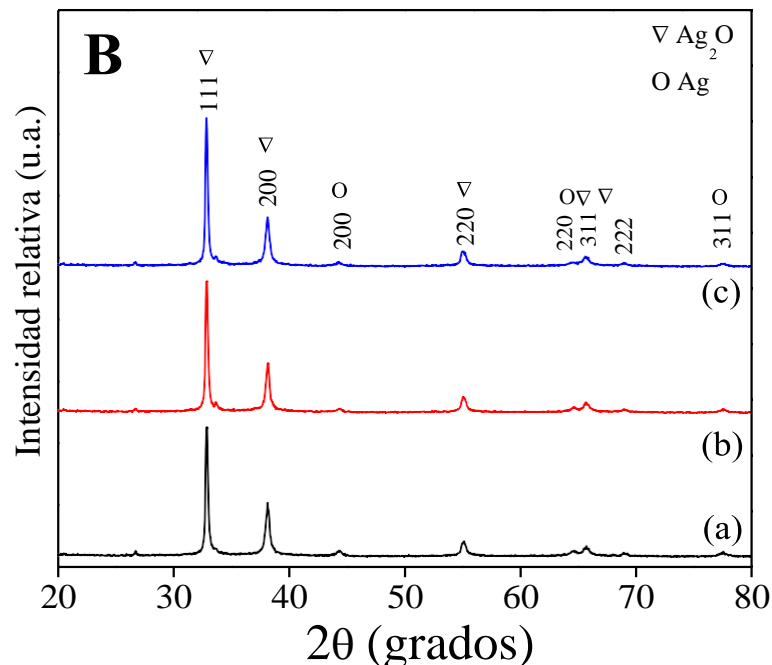
En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización y de las evaluaciones fotocatalíticas llevadas a cabo en la degradación de Ibuprofeno. En primer lugar, se presentan los resultados de Difracción de Rayos-X, posteriormente, se muestran las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido y transmisión, seguido del cálculo de banda prohibida obtenido mediante espectroscopía de Reflectancia Difusa. Finalmente, se presentan los resultados de las pruebas de fotólisis y fotocatalisis.

### Difracción de Rayos X

Con el propósito de identificar la estructura cristalina del material sintetizado se realizó difracción de rayos-X, en la Figura 3.1 se presenta el difractograma obtenido del soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$  el cual presenta picos intensos y bien definidos, lo que sugiere una buena cristalinidad. El patrón se indexó de acuerdo con la ficha JCPDS 76-1393 que corresponde a una estructura cubica simple del  $\text{Ag}_2\text{O}$ , la muestra exhibió cristales que crecieron preferencialmente sobre el plano (111) y no se observan picos de difracción asociados a impurezas o fases secundarias. En la Figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de rayos-X obtenidos de los nanocompuestos de  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  sintetizados a diferentes relaciones de  $[\text{Ag}^+ : \text{NaBH}_4 : \text{Cit}]$  (a) M1 (1:2:3); (b) M2 (1:2:1.5); (c) M3 (1:2:0.75). Además de los picos característicos del  $\text{Ag}_2\text{O}$  se presentan las señales propias de la plata ( $\text{Ag}$ ) a  $44.45^\circ$ ,  $64.53^\circ$  y  $77.59^\circ$  asignadas de acuerdo con la ficha JCPDS 76-1393, la cual determina que la plata presenta una fase cubica centrada en las caras *fcc*; si bien, los picos de difracción asociados con la plata metálica no son intensos se observa una disminución significativa en la intensidad de éstos conforme decrece el volumen de agente estabilizante lo que sugiere un menor número de nanopartículas de  $\text{Ag}$  depositadas sobre la superficie.



**Figura 3.1** Patrones de Difracción de Rayos-X del (a) Óxido de plata de acuerdo a la ficha JCPDS 76-1393 (b) soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$  obtenido mediante la síntesis por ruta hidrotermal a una concentración molar 1:1 de los precursores

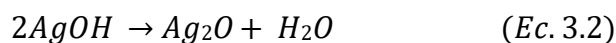
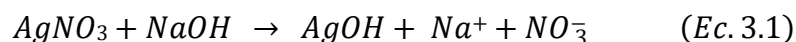


**Figura 3.2** Patrones de Difracción de Rayos-X de los nanocompositos de Ag/Ag<sub>2</sub>O sintetizados a diferentes relaciones de [Ag<sup>+</sup>: NaBH<sub>4</sub>: Cit] (a) M1 1:2:3; (b) M2 1:2:1.5; (c) M3 1:2:0.75.

### Microscopia Electrónica de Barrido y de Transmisión

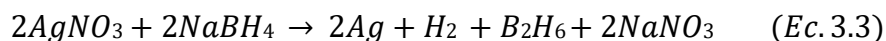
Con la finalidad de identificar la morfología y tamaño de partícula, del soporte (Ag<sub>2</sub>O) y los nanocompositos (Ag/Ag<sub>2</sub>O), las muestras fueron caracterizadas por Microscopia Electrónica de Barrido y de Transmisión, la Figura 3.3 muestra la imagen típica SEM del soporte y el histograma de distribución de tamaño. En el caso del Ag<sub>2</sub>O se observa una morfología cuasi esférica (inserto Figura 3.3) con un tamaño promedio de 0.494 μm con una amplia distribución de tamaño. La síntesis de partículas de Ag<sub>2</sub>O se lleva a cabo mediante el proceso de precipitación directa, en el cual, los iones de plata (Ag<sup>+</sup>) en solución acuosa reaccionan con los iones OH<sup>-</sup> para formar hidróxido de plata (Ec. 3.1), éste al ser termodinámicamente inestable produce Ag<sub>2</sub>O por medio de una reacción de descomposición (Ec. 3.2) [1,2]. La relación de la solución equimolar de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) e hidróxido de sodio (NaOH) puede avanzar tan rápido que la morfología de las partículas no pueden controlarse fácilmente [3], sin embargo, el crecimiento cristalino se completa 2 minutos después de la adición final y controlada del NaOH [4], por lo que se observan precipitados negros parduscos de nanopartículas de óxido de plata en la mezcla de reacción.

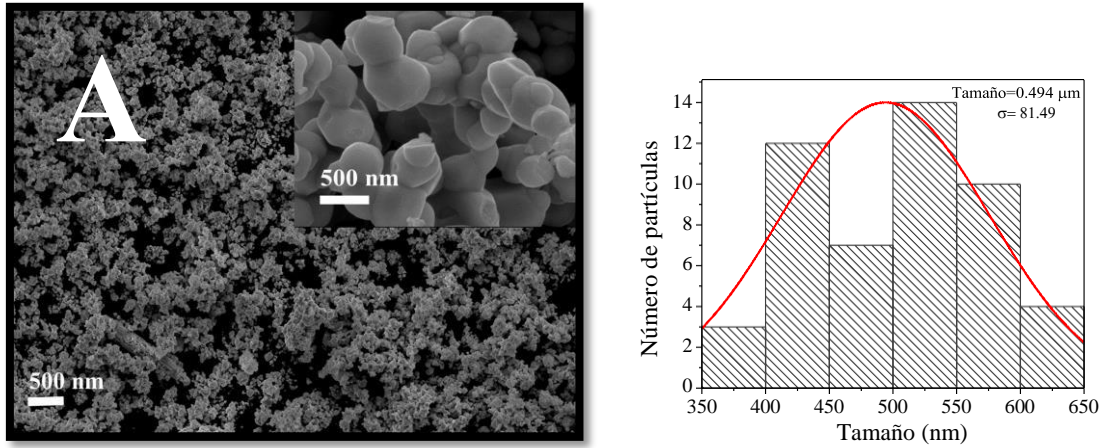
La formación de partículas cuasi esféricas de  $Ag_2O$  se lleva a cabo durante el proceso de síntesis en el que, se forman pequeñas partículas coloidales que se aglomeran, como se observa en la Figura 3.3 <sup>[5]</sup>, este mecanismo de nucleación y crecimiento de partículas se describe mediante el proceso de maduración de Ostwald, en el cual, el crecimiento es causado por un cambio de solubilidad de las nanopartículas dependiendo de su tamaño. En este caso las partículas más pequeñas sufren un cambio de energía superficial ocasionando que se re-disuelven y, a su vez, permiten que las partículas con mayor tamaño crezcan <sup>[6]</sup>.



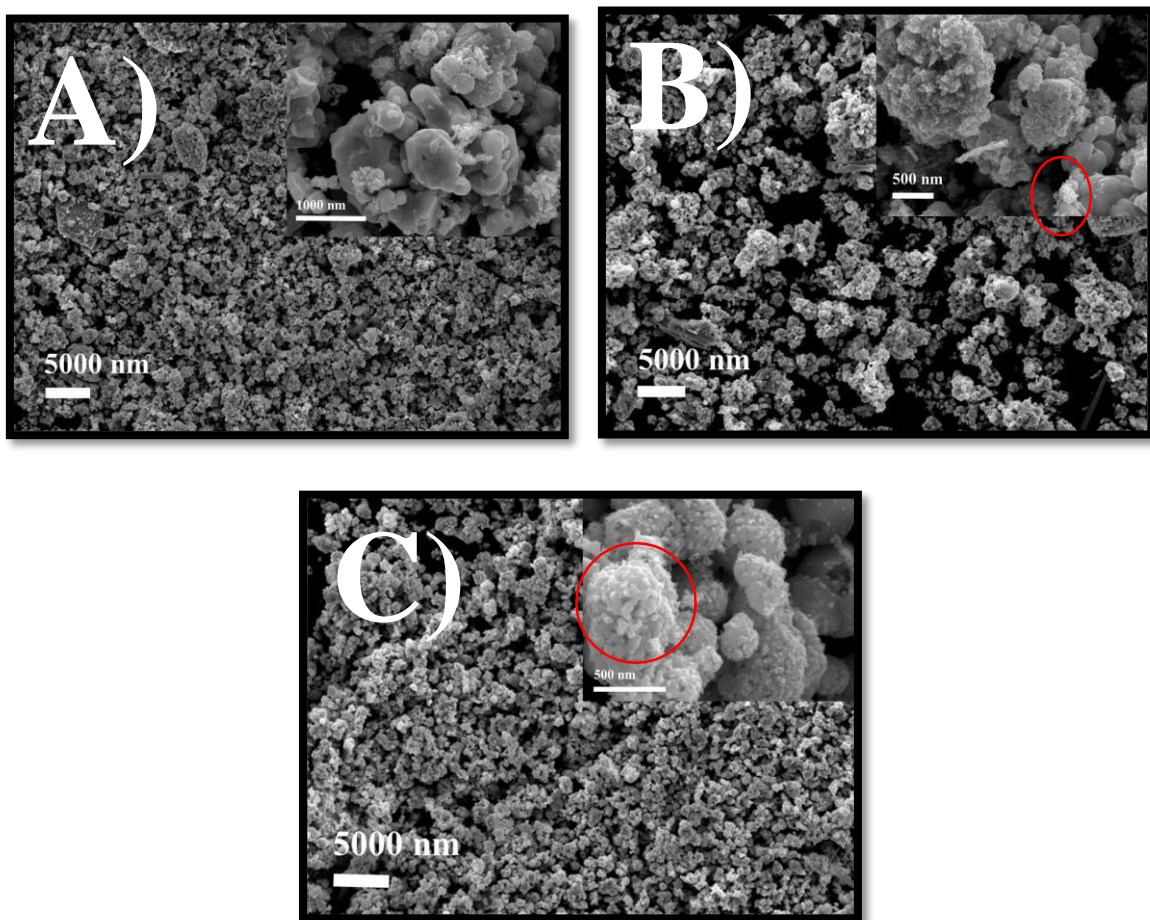
En las Figuras 3.4 y 3.5 se presentan las micrografías típicas de SEM y TEM de los nanocompositos Ag/ $Ag_2O$  crecidos a diferentes volúmenes del citrato, donde se puede apreciar la incorporación de las nanopartículas de plata sobre la superficie del soporte con un tamaño de 40 nm, se observa la formación de aglomerados con una morfología irregular <sup>[7]</sup>, los cuales conforman una coraza alrededor del soporte ( $Ag_2O$ ); a partir de las micrografías se calculó el espesor de la capa de nanopartículas de plata siendo de 0.082  $\mu m$ , 0.04  $\mu m$  y 0.0088  $\mu m$  para las muestras M1, M2 y M3, respectivamente.

Los materiales compuestos fueron fabricados a partir de variar el volumen de citrato de sodio, con la finalidad de modificar el tamaño de las nanopartículas, sin embargo, se observa que cuando el volumen de citrato disminuye el número de nanopartículas de plata es menor en la superficie del soporte y se forman partículas aglomeradas de mayor tamaño. Debido a que el citrato actúa como agente estabilizador al estar presente en una menor cantidad, el fenómeno de agregación es observado, dando lugar a la formación de nanopartículas más grandes. La síntesis de nanopartículas de plata comienza con la coordinación del citrato de sodio con los iones de Ag, por medio de los grupos carboxilato presentes <sup>[8]</sup> posteriormente la reducción se lleva a cabo utilizando  $NaBH_4$  (Ec. 3.3) <sup>[9]</sup>

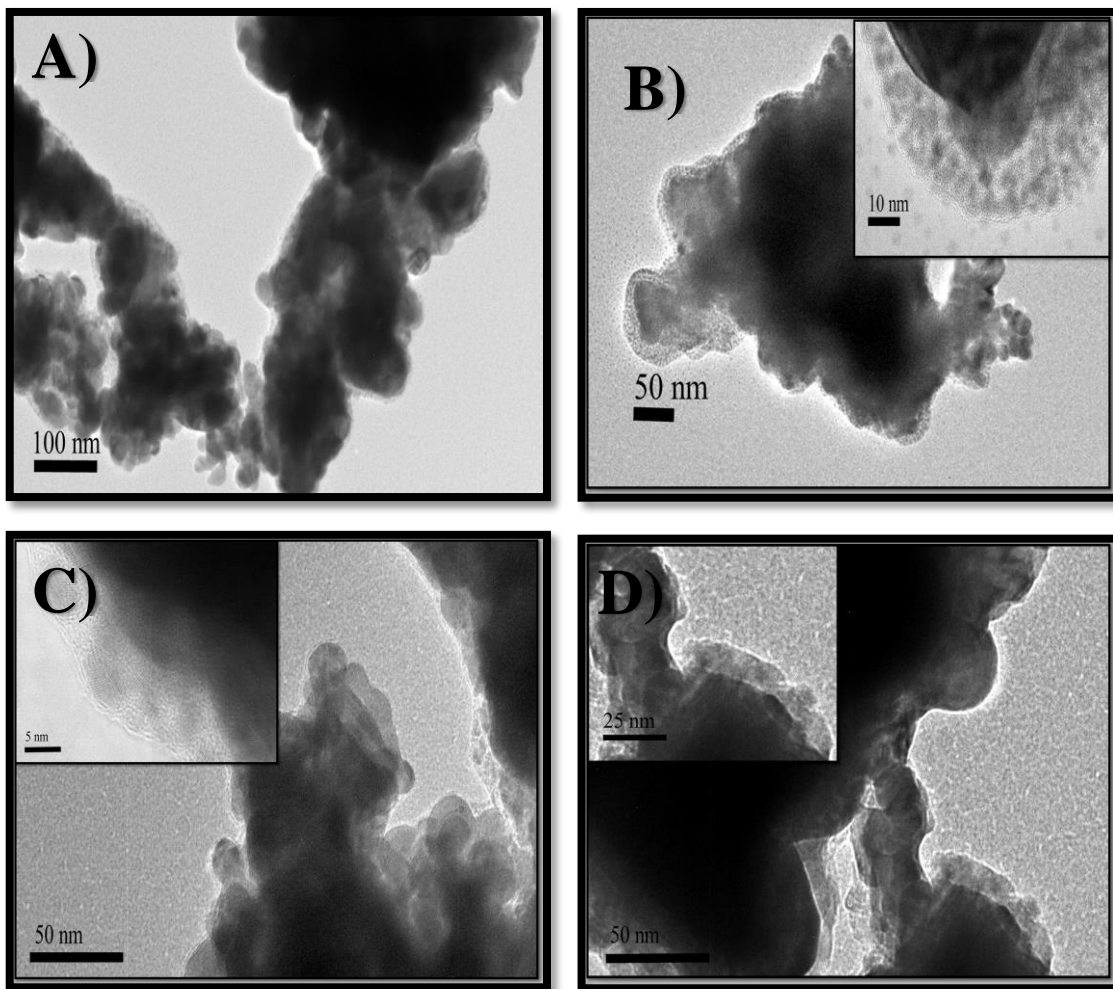




**Figura 3.3** A) Micrografías típicas SEM de las nanopartículas de óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O) e B) histograma de distribución de tamaño del Ag<sub>2</sub>O.



**Figura 3.4** Micrografías típicas SEM de los nanocompositos Ag/Ag<sub>2</sub>O crecidos a diferentes volúmenes del citrato [Ag<sup>+</sup>: NaBH<sub>4</sub>: Cit] A) M1 1:2:3; B) M2 1:2:1.5; C) M3 1:2:0.7



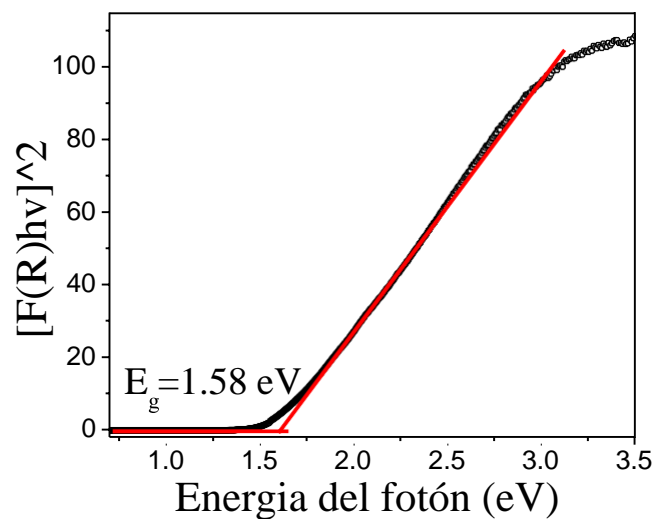
**Figura 3.5** Micrografías típicas TEM del A) soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$  y las muestras de los nanocompositos  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  B) M1 1:2:3; C) M2 1:2:1.5; D) M3 1:2:0.75

### **Espectroscopia de Reflectancia Difusa**

Una de las propiedades ópticas del soporte, se determina por la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa; el valor de banda prohibida de la muestra de  $\text{Ag}_2\text{O}$  fue calculado empleando el Formalismo Kubelka-Munk,  $F(R)$  (Ec. 3.4), donde los valores posibles de  $j$  son  $\frac{1}{2}$  y 2 para las transiciones directas e indirectas permitidas, respectivamente. Para el  $\text{Ag}_2\text{O}$  el valor de  $j$  seleccionado es 2, debido a que su banda prohibida presente es de tipo indirecto. Así mismo, la formación del espectro de reflectancia difusa del soporte después del tratamiento de Kubelka-Munk se describe a continuación: se inicia obteniendo la función de remisión ( $R$ ) =  $\frac{(1-R)^2}{2R}$ , donde  $R$  es el valor de reflectancia difusa adquirida de la muestra,

seguido de esto, se calcula la energía de fotón ( $E = \frac{hc}{\lambda}$ ), que esta dada por el producto de  $h$  que es la contante de Planck ( $4.136 \times 10^{-15}$  eV s), multiplicada por la velocidad de la luz en el vacío,  $c$  ( $2.998 \times 10^8$  m/s), dividiendo el producto entre la longitud de onda,  $\lambda$ . (Figura 3.6). El valor de brecha prohibida se obtuvo a partir de la intersección de la línea tangente del borde de absorción con la línea extendida de los valores de reflectancia difusa a menores longitudes de onda <sup>[10]</sup> con un valor respectivo para el Ag<sub>2</sub>O de 1.58 eV, <sup>[4,11-12]</sup> en acuerdo con los valores reportados.

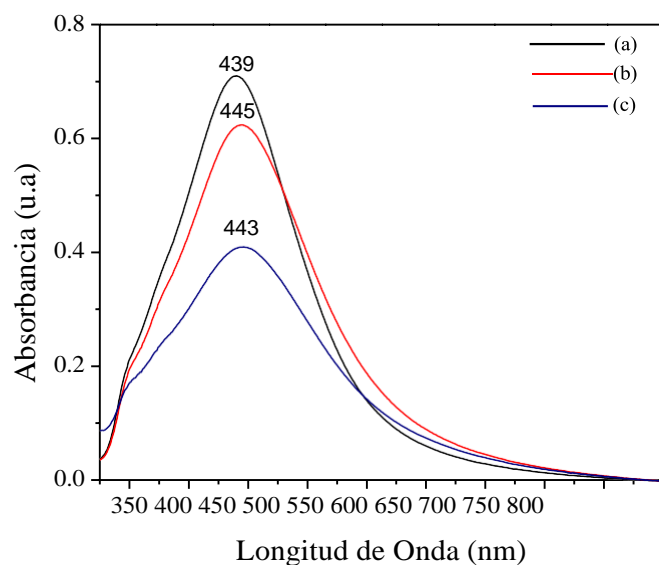
$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^j}{2R} \quad (\text{Ec. 3.4})$$



**Figura 3.6** Espectro de Reflectancia Difusa del Ag<sub>2</sub>O tratado con el Formalismo Kubelka-Munk para la obtención del valor de la brecha prohibida.

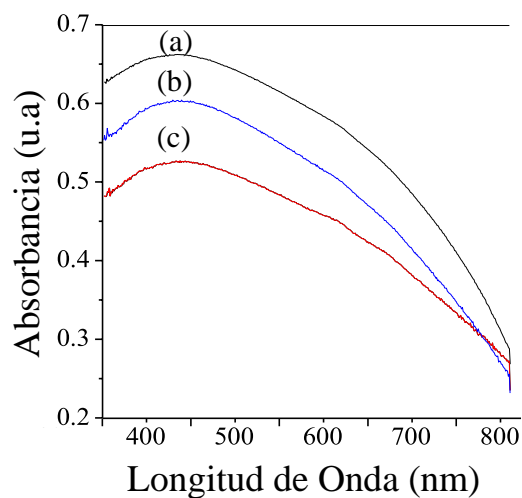
Como se mencionó en el capítulo II la síntesis del material compuesto Ag/Ag<sub>2</sub>O se realizó en dos etapas, que comprenden la síntesis del soporte y la impregnación con nanopartículas de plata, sin embargo, con la finalidad de lograr un control en el tamaño y condiciones de síntesis de las nanopartículas se realizaron 3 experimentos para la obtención de plata coloidal. Las razones molares de iones de plata: citrato de sodio: borohidruro de sodio se tomaron como referencia para realizar la impregnación del soporte.

En la Figura 3.7 se presentan los espectros de absorbancia de las nanopartículas de plata, las cuales exhiben una banda de absorción en 439, 445 y 443 nm para las muestras con las siguientes relaciones molares: (a) 1:2:3; (b) 1:2:1.5; (c) 1:2:0.75 atribuida a la resonancia de plasmón superficial (RPS), se observa una disminución en la amplitud de la banda de absorción conforme se va reduciendo el volumen de citrato, esto se atribuye a la cantidad de nanopartículas de Ag formadas, que como ya se ha reportado, la estabilidad de las nanopartículas sintetizadas se mantiene durante varios meses, usando una solución de citrato de sodio. <sup>[13]</sup>



**Figura 3.7** Espectros de Absorbancia de las nanopartículas de  $\text{Ag}^+$  sintetizadas [ $\text{Ag} : \text{NaBH}_4 : \text{Cit}$ ] : a) 1:2:3; b) 1:2:1.5; c) 1:2:0.75.

En la Figura 3.8 se presentan los espectros de absorción de los nanocompositos  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ , donde se observa una banda ancha de absorción dentro del intervalo de 350 a 800 nm, lo que indica la presencia de la RPS de las nanopartículas de plata.

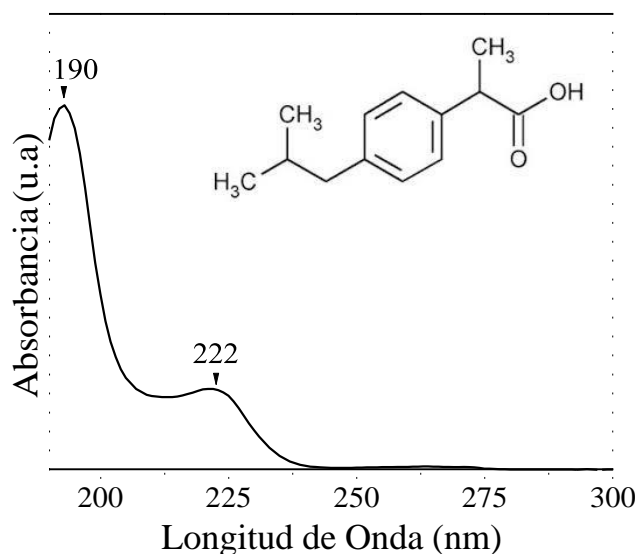


**Figura 3.8** Espectros de Absorbancia de los nanocompositos  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}^+$  sintetizados [ $\text{Ag} : \text{NaBH}_4 : \text{Cit}$ ]: a) 1:2:3; b) 1:2:1.5; c) 1:2:0.75.

## Pruebas fotocatalíticas

En esta sección se describen los resultados obtenidos para la evaluación fotocatalítica de las muestras de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y del nanocomposito  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  en la fotodegradación de ibuprofeno.

La evolución de la degradación del ibuprofeno se monitoreo mediante espectroscopia de absorción molecular en la región ultravioleta y visible, en la Figura 3.9 se presenta el espectro de absorción característica del ibuprofeno con una concentración de 8 ppm. El fármaco presenta dos bandas principales en 190 y a 222 nm, la cual se asocia al anillo aromático <sup>[14]</sup> correspondiente al enlace C-H de flexión.



**Figura 3.9** Espectro de absorción característico del Ibuprofeno a 8ppm.

## Curva de calibración

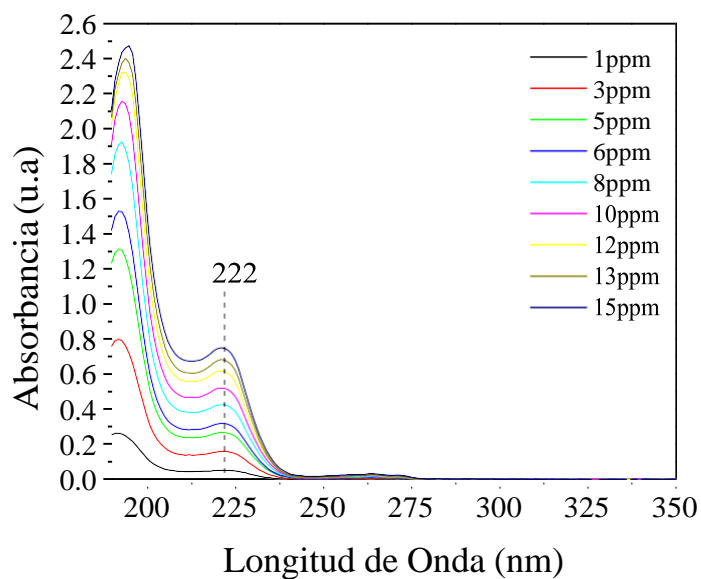
Para determinar los cambios en la concentración del Ibuprofeno durante las pruebas de fotodegradación se construyó una curva de calibración, ver Figura 3.12 Para realizar dicha curva se prepararon disoluciones patrón con concentraciones conocidas de Ibuprofeno (1, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 13, 15 ppm) donde a partir de la banda de absorbancia en 222 nm se obtuvieron los valores de la absorbancia a distintas concentraciones (Tabla 1). Con base en los valores obtenidos se realizó la regresión lineal de los puntos a considerar logrando un ajuste lineal de  $R^2 = 0.9982$ . Posteriormente, la ecuación de la línea recta (Ec. 3.5) se utilizó para determinar el cambio de concentración del Ibuprofeno durante la prueba de fotólisis.

$$x = \frac{y - 0.0198}{0.0399} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde:

$x$ : es la concentración

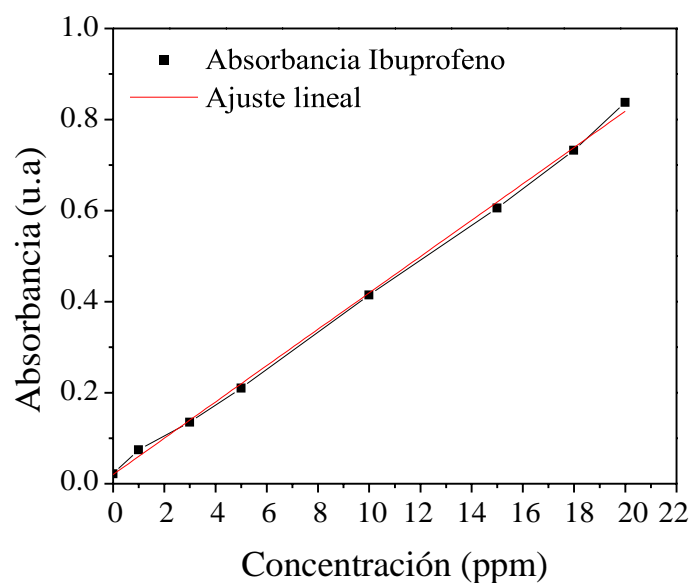
$y$ : absorbancia obtenida a 222 nm



**Figura 3.10** Espectro de absorción del Ibuprofeno a diferentes concentraciones.

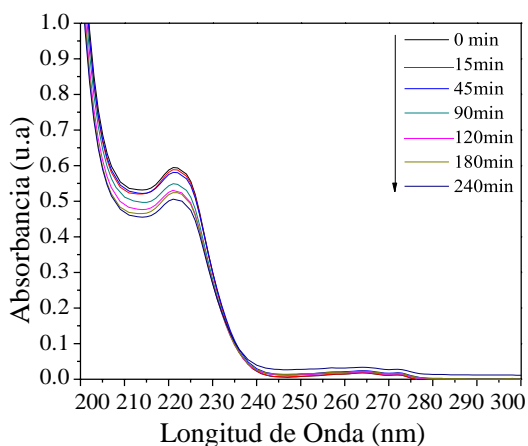
**Tabla 1.** Valores de la absorbancia a 222 nm del Ibuprofeno utilizados para elaborar la curva de calibración

Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a)
1	0.04497
3	0.13528
5	0.21641
6	0.25056
8	0.33945
9	0.39504
10	0.44832
12	0.50626
13	0.55603
15	0.64873

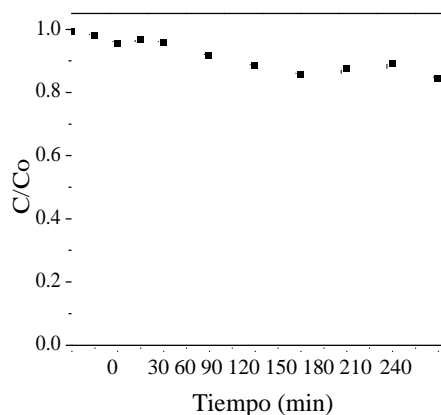


**Figura 3.11** Puntos de absorbancia máxima a 222 nm en distintas concentraciones del Ibuprofeno

La evaluación fotocatalítica del ibuprofeno se realizó a partir de los experimentos de fotólisis, prueba de adsorción y finalmente las pruebas de fotodegradación empleando  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ . En las figuras 3.12 y 3.13 se presenta al espectro de absorbancia del ibuprofeno en presencia de radiación visible o ultravioleta y la curva de decoloración, donde se concluye que el ibuprofeno presenta fotoestabilidad durante 240 minutos aproximadamente, sin embargo transcurrido este tiempo, se observa una disminución en la banda de absorción (222 nm), a partir de los resultados obtenidos se construyó la curva de decoloración en el que el porcentaje de fotodegradación debido a la fotólisis es de 15.63% a los 240 minutos.



**Figura 3.12** Espectro de absorción de la prueba de fotólisis a 240 min.

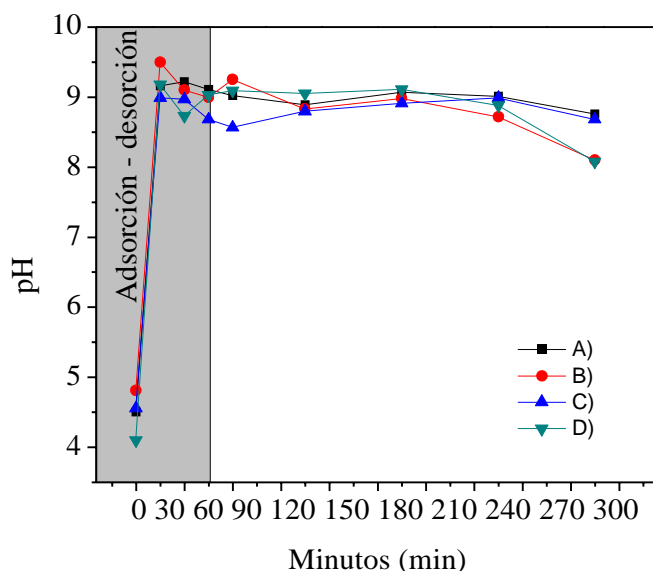


**Figura 3.13** Curva de decoloración del Ibuprofeno, durante la prueba de fotólisis a 240 min.

Con el propósito de estudiar el efecto de la incorporación de nanopartículas de Ag sobre el  $\text{Ag}_2\text{O}$  en la eficiencia fotocatalítica, se realizaron experimentos de fotodegradación bajo las mismas condiciones (concentración de ibuprofeno, dosis de catalizador, tiempo de irradiación) las cuales se monitorearon por medio de la técnica de absorbancia, obteniendo los espectros que a continuación se presentan.

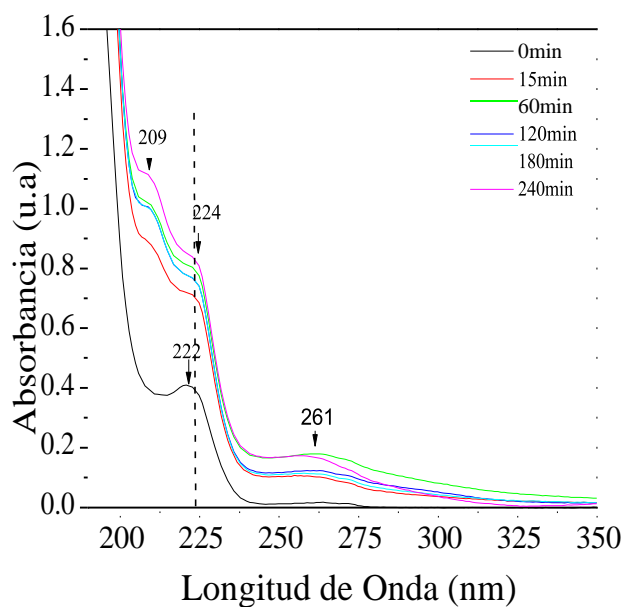
De la Figura 3.15 a la Figura 3.18, se muestran los espectros de absorción del ibuprofeno bajo radiación visible/ultravioleta en presencia del fotocatalizador, donde se aprecia desde los primeros 15 minutos, el aumento de absorbancia sobre la muestra inicial en tiempo 0 (blanco), la formación de un hombro alrededor de 209 nm y el incremento de la banda a 261 nm; concluido el tiempo de irradiación (240 min) se distingue el desplazamiento de la banda de 222 nm a 224 nm, lo que sugiere la descomposición parcial del anillo del benceno <sup>[14]</sup>, la banda formada a 209 nm propone la formación de subproductos, debido a un posible cambio estructural por medio de la hidroxilación del grupo carboxílico <sup>[15]</sup>, mientras que el aumento en la banda a 261 nm alude a la formación de nuevos enlaces C-O, promovidos por el ataque de especies oxidantes fuertes, tales como los radicales hidroxilo <sup>[16]</sup> o bien a la asociación de un subproducto, la Isobutilacetofenona. <sup>[17]</sup> Sin embargo a pesar de que en las pruebas realizadas se observa un comportamiento similar, la formación de las bandas a 209 y a 261 nm, así como el incremento de absorbancia se observa más rápidamente con el soporte y la muestra M3 que es el que contiene menor dosis de Nps de Ag, y en las pruebas del M2 y M1, no se observa un aumento significativo en la absorbancia de las bandas formadas, lo que sugiere que el exceso de Nps de Ag podría dirigir a una baja dispersión, causando así, menor velocidad en la actividad fotocatalítica. <sup>[18]</sup>

El corrimiento que se identifica de la banda 222 a 224 nm, se lleva a cabo debido a un efecto llamado batocrómico, que es un fenómeno que consiste en el desplazamiento del espectro de absorción hacia longitudes de onda mayores y esto se puede deber a numerosas causas que afectan a las condiciones del entorno en el que se encuentra la sustancia, como lo es el cambio en el pH, el cual se representa gráficamente en la Figura 3.14, donde se puede observar que el pH inicial de la sustancia, es decir, si la adición del catalizador, es ácido ya que está dentro del intervalo de [4.1-4.8], a partir de los primeros 15 minutos de agregación del catalizador se observa el cambio de ácido a alcalino, el cual se mantiene durante los 240 minutos de irradiación de luz visible.

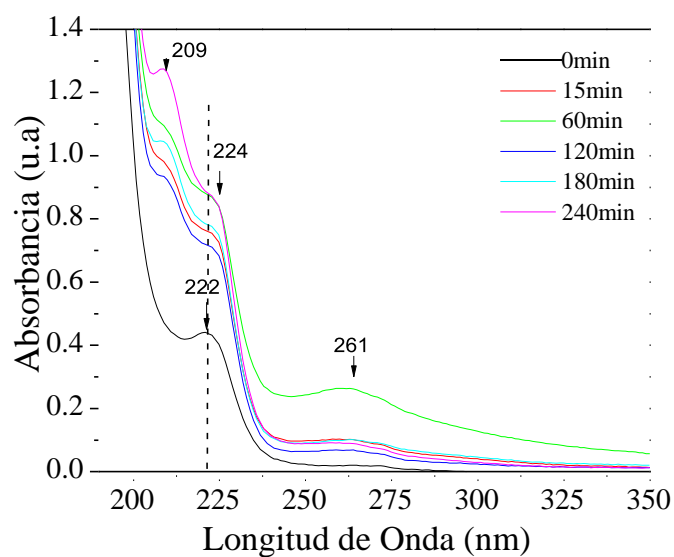


**Figura 3.14** Efecto del aumento de pH durante las pruebas de fotocatalisis del A) soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$  y los nanocompuestos  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  B) M1 1:2:3; C) M2 1:2:1.5; D) M3 1:2:0.75

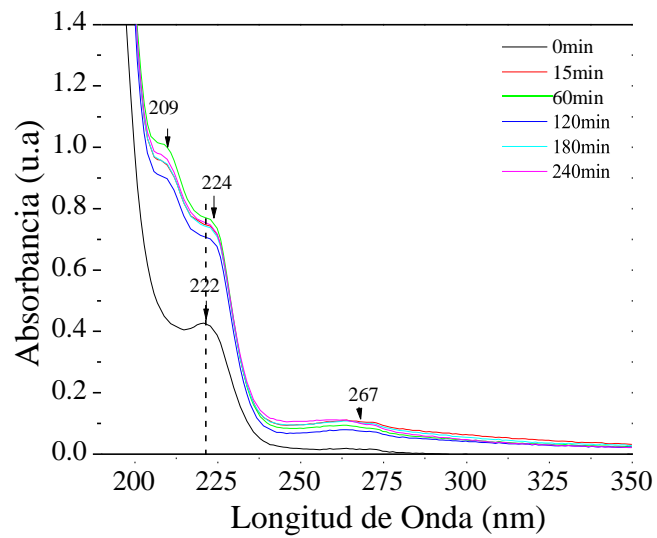
Es bien sabido que el ibuprofeno es un ácido débil, con un valor de  $\text{pK}_a$  de 4.4 y con lo reportado por Braz, Farley et al, se propone que, a un rango de pH inferior,  $\text{Ag}_2\text{O}$  tendrá una superficie cargada positivamente, así como también se observará el grupo carboxilo de Ibuprofeno y la repulsión de carga. <sup>[19]</sup> Sin embargo a un valor de pH más alto, el  $\text{Ag}_2\text{O}$  y el Ibuprofeno estarán ambos cargados negativamente y se observará repulsión de carga electrostática. Se esperan mejores condiciones a un pH cercano al neutro <sup>[18]</sup>. Iovino, Pasquale, et al. concluyen que cuanto más alto es el pH de la solución, menor es la concentración del Ibuprofeno con una tendencia decreciente de manera monótona. <sup>[20]</sup>



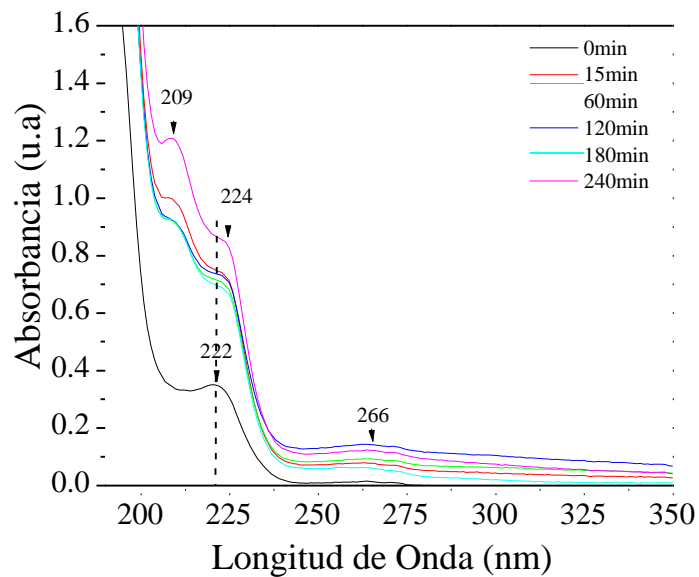
**Figura 3.15** Espectro de absorbancia de la prueba de fotocatalisis con el soporte Ag<sub>2</sub>O a 240 min.



**Figura 3.16** Espectro de absorbancia de la prueba de fotocatalisis con el nanocomposito M1 a 240 min.



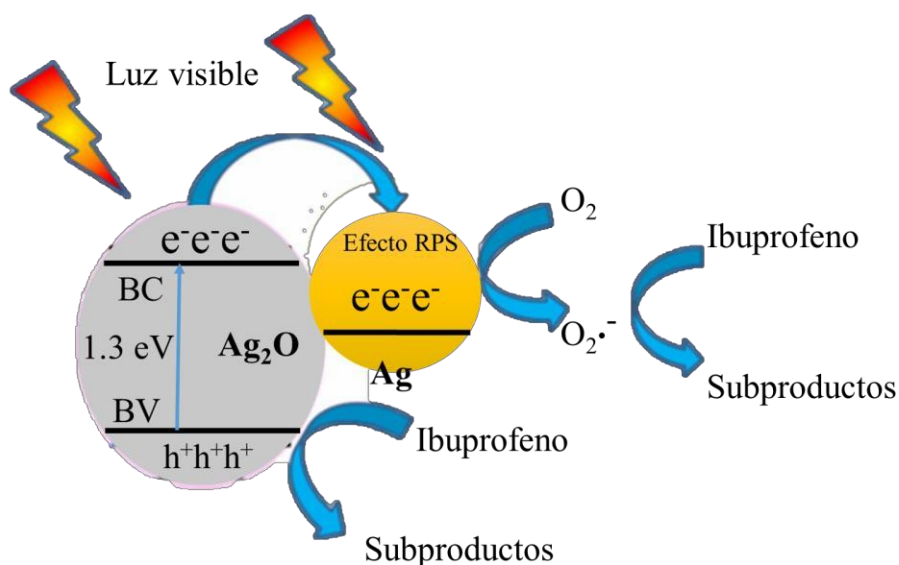
**Figura 3.17** Espectro de absorbancia de la prueba de fotocatalisis con el nanocomposito M2 a 240 min.



**Figura 3.18** Espectro de absorbancia de la prueba de fotocatalisis con el nanocomposito M3 a 240 min.

En base a los resultados de análisis mencionados anteriormente, se propone un posible mecanismo fotocatalítico del nanocomposito Ag/ Ag<sub>2</sub>O, como se muestra en el Esquema 3.1. El Ag<sub>2</sub>O al ser irradiado con luz visible, genera pares de electrón-hueco correspondientes. El material nanocomposito Ag/Ag<sub>2</sub>O formado pueden promover eficazmente que los electrones se transfieran desde los electrones de la banda de conducción (BC) de Ag<sub>2</sub>O al Ag de metal, ya que el nivel de Fermi del metal Ag (0.4 eV) es menor que el BC de Ag<sub>2</sub>O <sup>[21]</sup> resultando en la agregación de electrones fotogenerados en la superficie de las nanopartículas de Ag, que pueden reducir el O<sub>2</sub> a •O<sub>2</sub><sup>-</sup> o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante un proceso de reducción de uno o dos electrones <sup>[22,23]</sup>.

Las especies reactivas en el proceso de oxidación incluyen h<sup>+</sup>, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> y •OH, teóricamente. Así mismo, considerando la cantidad de electrones requeridos para capturar la reacción y el proceso, más •O<sub>2</sub><sup>-</sup> se producirán especies activas, entonces estas especies activas de •O<sup>-</sup> son beneficiosas para la degradación de contaminantes orgánicos <sup>[24]</sup> como lo es, el Ibuprofeno. Simultáneamente, los huecos fotoexcitados que quedan en la banda de valencia de Ag<sub>2</sub>O oxidan directamente al Ibuprofeno en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La formación de compuesto Ag/Ag<sub>2</sub>O puede promover eficazmente la separación y la transferencia de carga fotogenerada a través de las heterouniones de semiconductor (Ag<sub>2</sub>O) a metal noble (Ag). <sup>[7]</sup>



**Esquema 3.1.** Mecanismo fotocatalítico del nanocomposito Ag/Ag<sub>2</sub>O bajo irradiación de luz visible.

## Bibliografía

- [1] Sahoo, P. K., Kamal, S. S., Kumar, T. J., Sreedhar, B., Singh, A. K., & Srivastava, S. K. (2009). *Synthesis of Silver Nanoparticles using Facile Wet Chemical Route*. Defence Science Journal, 59(4).
- [2] Sullivan, K. T., Wu, C., Piekielek, N. W., Gaskell, K., & Zachariah, M. R. (2013). *Synthesis and reactivity of nano-Ag<sub>2</sub>O as an oxidizer for energetic systems yielding antimicrobial products*. Combustion and Flame, 160(2), 438-446.
- [3] Lyu, L. M., Wang, W. C., & Huang, M. H. (2010). *Synthesis of Ag<sub>2</sub>O nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to hexapod structures and their surface properties*. Chemistry—A European Journal, 16(47), 14167-14174
- [4] Chen, Y. J., Chiang, Y. W., & Huang, M. H. (2016). *Synthesis of diverse Ag<sub>2</sub>O crystals and their facet-dependent photocatalytic activity examination*. ACS applied materials & interfaces, 8(30), 19672-19679.
- [5] Yang, P., Zhang, Y., & Huang, B. (2013). *Size-adjusted hollow Ag spheres fabricated through reducing Ag<sub>2</sub>O in situ*. Materials Research Bulletin, 48(10), 3756-3760.
- [6] Thanh, N. T., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). *Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution*. Chemical reviews, 114(15), 7610-7630.
- [7] Xu, H., Xie, J., Jia, W., Wu, G., & Cao, Y. (2018). *The formation of visible light-driven Ag/Ag<sub>2</sub>O photocatalyst with excellent property of photocatalytic activity and photocorrosion inhibition*. Journal of colloid and interface science, 516, 511-521.
- [8] Leng, W., Pati, P., & Vikesland, P. J. (2015). *Room temperature seed mediated growth of gold nanoparticles: mechanistic investigations and life cycle assesment*. Environmental Science: Nano, 2(5), 440-453.
- [9] Rashid, M. U., Bhuiyan, M. K. H., & Quayum, M. E. (2013). *Synthesis of silver nano particles (Ag-NPs) and their uses for quantitative analysis of vitamin C tablets*. Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences, 12(1), 29-33.
- [10] Hu, H., Mo, M., Yang, B., Zhang, X., Li, Q., Yu, W., & Qian, Y. (2003). *Solvothermal synthesis of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowires on a large scale*. Journal of crystal growth, 258(1-2), 106-112.
- [11] Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*. Revista mexicana de física, 53(5), 18-22.
- [12] Jiang, Z., & Xie, J. (2016). *In situ growth of Ag/Ag<sub>2</sub>O nanoparticles on gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by a natural carbon nanodot-assisted green method for synergistic photocatalytic activity*. RSC Advances, 6(4), 3186-3197.
- [13] Singh, P. K., Bishwakarma, H., & Das, A. K. (2017). *Study of Annealing Effects on Ag<sub>2</sub>O Nanoparticles Generated by Electrochemical Spark Process*. Journal of Electronic Materials, 46(10), 5715-5727.

- [14] Choina, J., Kosslick, H., Fischer, C., Flechsig, G. U., Frunza, L., & Schulz, A. (2013). *Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 129, 589-598.
- [15] Michael, I., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Torrens, V. O., Pérez, S., Petrović, M., & Fatta-Kassinos, D. (2014). *Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 147, 1015-1027.
- [16] Ciríaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M. J., & Lopes, A. (2009). *Electrochemical degradation of ibuprofen on Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes*. Electrochimica Acta, 54(5), 1464-1472.
- [17] Jacobs, L. E., Fimmen, R. L., Chin, Y. P., Mash, H. E., & Weavers, L. K. (2011). *Fulvic acid mediated photolysis of ibuprofen in water*. Water research, 45(15), 4449-4458.
- [18] Hu, C., Peng, T., Hu, X., Nie, Y., Zhou, X., Qu, J., & He, H. (2009). *Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag-AgI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible-light irradiation*. Journal of the American Chemical Society, 132(2), 857-862.
- [19] Braz, F. S., Silva, M. R., Silva, F. S., Andrade, S. J., Fonseca, A. L., & Kondo, M. M. (2014). *Photocatalytic degradation of ibuprofen using TiO<sub>2</sub> and ecotoxicological assessment of degradation intermediates against Daphnia similis*. J Environ Protect, 5, 620-626.
- [20] Iovino, P., Chianese, S., Canzano, S., Prisciandaro, M., & Musmarra, D. (2016). *Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions*. Environmental Science and Pollution Research, 23(22), 22993-23004.
- [21] Cui, W., Li, X., Gao, C., Dong, F., & Chen, X. (2017). *Ternary Ag/AgCl-(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> composites as high-performance visible-light plasmonic photocatalysts*. Catalysis Today, 284, 67-76.
- [22] D.D. Du, W.J. Li, S.S. Chen, T.J. Yan, J.M. You, D.S. Kong, (2015). *Synergistic degradation of rhodamine B on BiOCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> sheets by combined photosensitization and photocatalysis under visible light irradiation*, New J. Chem. 39 3129–3136.
- [23] J. Cao, B.Y. Xu, B.D. Luo, H.L. Lin, S.F. Chen, (2011) *Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties*, Catal. Commun. 13 63–68.
- [24] J.B. Chen, H.N. Che, K. Huang, C.B. Liu, W.D. Shi, (2016) *Fabrication of a ternary plasmonic photocatalyst CQDs/Ag/Ag<sub>2</sub>O to harness charge flow for photocatalytic elimination of pollutants*, Appl. Catal. B: Environ. 134–144.

## Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

1. Se logró sintetizar el soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$  por la ruta hidrotermal, presentando una estructura cubica simple; y las muestras de los nanocompositos,  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ , presentaron los picos de difracción característicos del soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$ , además de las señales propias de la plata,  $\text{Ag}$ , determinando que la plata presenta una fase cubica centrada en las caras, *fcc*, observando una disminución significativa en la intensidad de los picos conforme decrece el volumen de agente estabilizante lo que sugiere un menor número de nanopartículas de  $\text{Ag}$  depositadas sobre la superficie.
2. La muestra de  $\text{Ag}_2\text{O}$  presentaron una morfología cuasi esférica, con una amplia distribución de tamaño. Para los nanocompositos  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ , se observó que cuando el volumen de citrato disminuye el número de nanopartículas de plata es menor en la superficie del soporte y se forman partículas aglomeradas de mayor tamaño.
3. El valor de la brecha prohibida del soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$ , fue de 1.58 eV, lo que corresponde a lo reportado en la literatura. También se obtuvieron los espectros de absorbancia de las nanopartículas de plata, donde se observa una disminución en la amplitud de la banda de absorción conforme se va reduciendo el volumen de citrato, esto se atribuye a la cantidad de nanopartículas de  $\text{Ag}$  formadas.
4. El ibuprofeno presento fotoestabilidad durante las pruebas de fotólisis, adsorción y desorción.
5. Se demostró que existe un efecto de la incorporación de nanopartículas de  $\text{Ag}$  sobre el soporte  $\text{Ag}_2\text{O}$  en la degradación de Ibuprofeno.
6. El proceso de fotodegradación de ibuprofeno en presencia de  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  fue explicado mediante la técnica de absorbancia, donde se distinguió el desplazamiento de la banda de 222 nm a 224 nm, lo que sugiere la descomposición parcial del anillo del benceno, se formó una banda a 209 nm, proponiendo la formación de subproductos, debido a un posible cambio estructural por medio de la hidroxilación del grupo carboxílico, mientras que el aumento en la banda a 261 nm alude a la formación de nuevos enlaces C-O, promovidos por el ataque de especies oxidantes fuertes, tales como los radicales hidroxilo o bien a la asociación de un subproducto, la Isobutilacetofenona.
7. Mediante el estudio comparativo, se establece que el exceso de nanopartículas de  $\text{Ag}$  podría dirigir a una baja dispersión, causando así, menor velocidad en la actividad fotocatalítica.